

Die Decarboxylierung der Diacylperoxyde zu Carbonestern

von

WOLFGANG EDL

1962



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555213_0059

Die Decarboxylierung der Diacylperoxyde
zu Carbonestern

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
vor
Wolfgang Edl
aus
Schönlind/Opf.

Juni 1962



Berichterstatter: Prof. Dr. Rolf Huisingen

Tag der mündlichen Prüfung:

25. JULI 1967

Dem Gedenken meiner lieben Mutter

Meinem verehrten Vater

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von September 1958 bis Februar 1962 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich für die mir jederzeit erwiesene Förderung und Hilfe sowie für die Gewährung vorzüglicher Arbeitsbedingungen herzlichst danken.

Den Damen und Herren des Physikalischen Labors schulde ich Dank für ihre tatkräftige Hilfe bei der IR-Analyse, allen bei mir beschäftigten Praktikanten für ihre wertvolle Unterstützung bei den präparativen Arbeiten. An dieser Stelle sei auch meiner lieben Frau für ihre aufopfernden Mühen beim Schreiben dieser Arbeit vielmals gedankt.

Inhaltsverzeichnis

THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung und Problemstellung	9
II. Nicht-radikalische Reaktionen in der Reihe der Diacylperoxyde	10
A. Nucleophile Substitution am Peroxydsauerstoff . .	10
B. Der säurekatalysierte Zerfall von Diacylperoxyden	11
C. LEFFLER-Umlagerung.	14
1. p-Methoxy-p'-nitro-dibenzoylperoxyd.	14
2. 4-Methoxy-3'.5'-dinitro-dibenzoylperoxyd . . .	15
3. Der Zerfall der Acylcarbonate.	16
III. Das Problem der Esterbildung beim Diacylperoxyd- Zerfall.	18
A. Dibenzoylperoxyd.	18
B. Brückenkopfperoxyde	19
C. Optisch aktive Peroxyde	20
D. Weitere Beispiele	23
IV. Besprechung eigener Arbeiten	24
A. Der $AlCl_3$ -katalysierte Zerfall von Dibenzoyl- peroxyd	24
B. Der BF_3 -katalysierte Zerfall von Dibenzoylperoxyd	25
C. Symmetrisch substituierte Diaroylperoxyde + Bor- fluorid	27
D. Aroyl-benzoyl-peroxyde.	27
1. BF_3 -katalysierter Zerfall.	27
2. Esterstabilität unter den Versuchsbedingungen.	29
E. Dilauroylperoxyd	30
F. Benzoyl-acyl-peroxyde	30
V. Zum Mechanismus des BF_3 -katalysierten Peroxyd- zerfall.	32
A. Argumente für einen polaren Mechanismus	32
B. Intramolekulare nucleophile Substitution.	34
C. Intramolekulare elektrophile Substitution	35
1. Zur Existenzfähigkeit von O-Kationen	36
2. Substitution über 6-gliedrigen cyclischen Übergangszustand	36
3. Substitution über 3-gliedrigen cyclischen Übergangszustand (LEFFLER-Umlagerung).	40

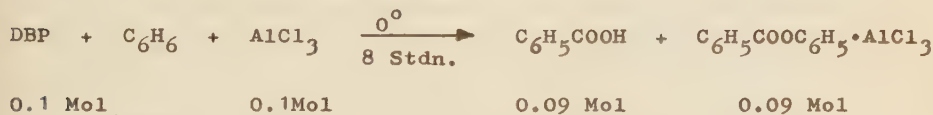
EXPERIMENTELLER TEIL

I. Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien	50
A. Reinigung der Lösungsmittel.	50
B. Darstellung der Carbonsäuren	51
C. Säurechloride.	52
D. Ester.	53
E. Darstellung symmetrischer Diacylperoxyde	55
F. Darstellung von Acyl-benzoyl-peroxyden	56
G. Bestimmung des Peroxydgehaltes	62
II. Quantitative IR-Spektroskopie	63
III. Umsetzung der Diacylperoxyde.	64
A. Dibenzoylperoxyd in Gegenwart von Aluminium- chlorid.	64
B. Dibenzoylperoxyd und Borfluorid.	66
C. Symmetrische Diacylperoxyde und Borfluorid	70
D. Umsetzungen unsymmetrischer Peroxyde mit Bor- fluorid in Methylenchlorid	72
IV. Versuche zur Esterstabilität.	84
V. Benzoyl-phenyl-carbonat	87
<u>ZUSAMMENFASSUNG.</u>	89
<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	91

THEORETISCHER TEIL

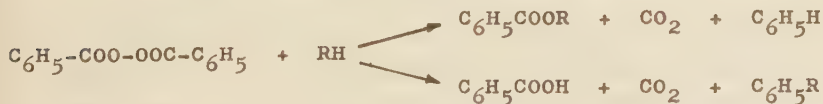
I. Einleitung und Problemstellung

Bereits H. GELISSEN und P.H. HERMANS [Lit. 1], deren Arbeiten den Anfang einer systematischen Erforschung der Chemie der Diacylperoxyde bilden, stellten fest, dass der Zerfall von Dibenzoylperoxyd (DBP) in Benzol durch AlCl_3 und FeCl_3 katalysiert wird und sich dann mehr Phenylbenzoat bildet. A.F.A. REYNHART [Lit. 2] glaubte, die Reaktion auf Grund der Ausbeuten durch die Gleichung



wiedergeben zu können.

Es sollte sich somit um eine unter Beteiligung des Lösungsmittels erfolgende Spaltung des Peroxyds handeln; über den mechanistischen Ablauf selbst macht der Autor keinerlei Aussagen. H. GELISSEN und P.H. HERMANS [Lit. 1] formulierten den thermischen Zerfall von DBP in aromatischen Lösungsmitteln nach dem sog. RH-Schema; der intermediär gebildete Komplex zwischen Peroxyd und Kohlenwasserstoff sollte unter CO_2 -Entwicklung zu den Reaktionsprodukten führen.



Erst D.H. HEY und W.A. WATERS [Lit. 3] formulierten die bekannten Phenylierungen mittels Dibenzoylperoxyd über Radikale; so werden sie auch heute noch aufgefasst.

Für den AlCl_3 -katalysierten DBP-Zerfall legten die hohe Esterausbeute und der elektrophile Katalysator einen polaren Mechanismus nahe. Für den Fall eines intermolekularen Ablaufes scheint eine elektrophile Benzoxylieierung des Aromaten

nach Art einer FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung plausibel.

Vorversuche von J. SAUER ⁺⁾ lieferten jedoch Esterausbeuten, die sich ebensogut durch einen intramolekularen Reaktionsablauf erklären liessen; die erhaltene Benzoesäure würde dann Nebenreaktionen entstammen:



Ziel dieser Arbeit war es, den Reaktionsablauf hinsichtlich des i n t r a- oder i n t e r-molekularen Charakters zu klären sowie den Chemismus zu untersuchen.

II. Nicht-radikalische Reaktionen in der Reihe der Diacylperoxyde

=====

Die Verwendung von Dibenzoylperoxyd als Radikalstarter in Industrie und Laboratorium rückte die Homolyse der Peroxydbindung stark in den Vordergrund des Interesses. Unter entsprechenden Voraussetzungen sind die Diacylperoxyde aber auch polaren Reaktionen zugänglich.

Da die Problemstellung dieser Arbeit in enger Berührung zu diesen steht, sei im Folgenden ein kurzer Abriss über den heutigen Stand - unter besonderer Berücksichtigung der Esterbildung - gegeben.

A. Nucleophile Substitutionen am Peroxydsauerstoff

L. HORNER und W. JURGELEIT [Lit. 4] konnten die schon 1927 gemachte Beobachtung, dass DBP durch Triphenylphosphin in Benzoesäureanhydrid überführt wird [Lit. 5], verallgemeinern:



Der postulierte nucleophile Angriff an der O-O-Bindung wurde durch D.B. DENNEY et al. [Lit. 6,7] mittels ¹⁸O-Markierung bestätigt.

⁺⁾ Private Mitteilung von Dr. J. Sauer, Chem. Universitätslaboratorium, München

Ein nucleophiler Angriff leitet auch die im hiesigen Laboratorium untersuchte Umsetzung von Diacylperoxyden mit sek. und tert. Aminen [Lit. 8,9] sowie die analoge Reaktion mit Phenolen [Lit. 10] ein. Auch hierüber liegt eine ^{18}O -Untersuchung vor [Lit. 11].

B. Der säurekatalysierte Zerfall von Diacylperoxyden

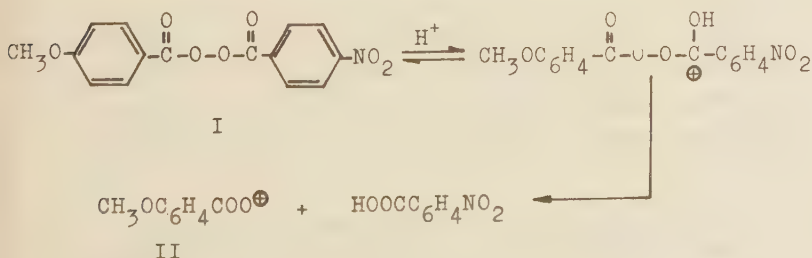
Der Zerfall von DBP wird selbst durch sehr starke Säuren in höherer Konzentration nur schwach katalysiert [Lit. 12]. p-Methoxy-p'-nitrodibenzoylperoxyd (I) kann nach einem Radikalmechanismus zerfallen, jedoch führt eine geringe Änderung der Reaktionsbedingungen zu einem ionischen Zerfall [Lit. 13]: In Benzol bei 70° ist die Reaktion 1. Ordnung und wird wie bei DBP durch Sauerstoff inhibiert. In Übereinstimmung mit einem Radikalzerfall werden als Zerfallsprodukte Anissäure und p-Nitro-benzoesäure in etwa gleichen Mengen, sowie p-Methoxy- bzw. p-Nitro-diphenyl erhalten.

Die Zerfallsgeschwindigkeit von I in Benzol bei 70° in Gegenwart einer Säure HA ist gegeben durch:

$$-d[\text{P}]/dt = k_1[\text{P}] + k_s[\text{P}][\text{HA}]$$

k_1 besitzt den gleichen Wert wie in Benzol allein; die lineare Beziehung zwischen $\log k_s$ (Katalysekonstante) und $\log K_s$ (Dissoziationskonstante der Säure HA) entspricht dem BRÖNSTEDSchen Gesetz der allgemeinen Säurekatalyse.

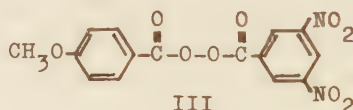
Für den säurekatalysierten Teil der Reaktion nimmt J.E. LEFFLER eine Heterolyse der O-O-Bindung an:



In Gegenwart von Trichloressigsäure wurde die theoret. Ausbeute an p-Nitrobenzoesäure erhalten. Das Schicksal des positiven Fragments (II) blieb ungeklärt; im Neutralteil konnte jedoch ein Derivat des p-Methoxyphenols nachgewiesen werden.

Während DBP in Benzol und Nitrobenzol mit annähernd gleicher Geschwindigkeit zerfällt, ist der Zerfall von I im polaren Nitrobenzol ca. 8-mal rascher als in Benzol. Diese RG-Zunahme wird gleichfalls einem polaren Zerfall zugeschrieben; die Säurefraktion bestand diesmal zu 86 % aus p-Nitrobenzoesäure.

Einen ähnlichen Übergang von einem radikalischen zu einem polaren Mechanismus beobachteten J.E. LEFFLER und C. PETROPOULOS [Lit. 14] auch bei 4-Methoxy-3'.5'-dinitro-dibenzoylperoxyd (III).



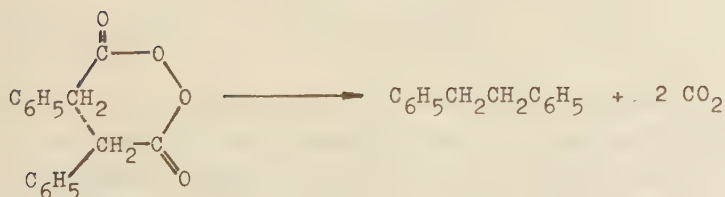
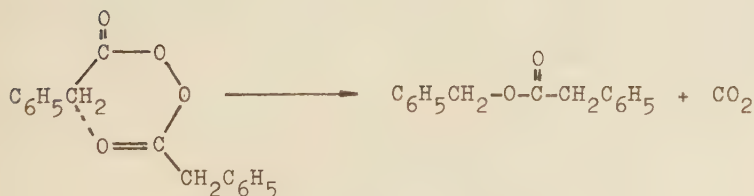
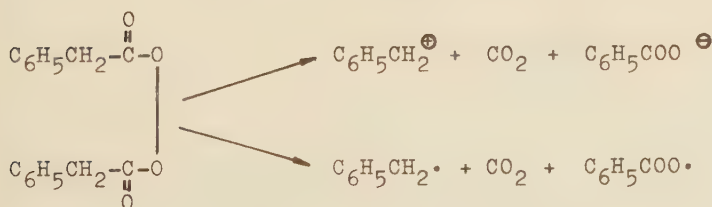
III zerfällt in Benzol bei 51° 23-mal rascher als DBP. Da ein Lösungsmittelwechsel oder Kernsubstituenten die RG der Homolyse von DBP gewöhnlich weniger als eine Zehnerpotenz ändern [Lit. 15], liegt der Verdacht nahe, dass III selbst in Benzol nur teilweise radikalisch zerfällt. Eine Initiation der Styrolpolymerisation erfolgt nicht. In Nitrobenzol ist der Zerfall von III bei 51° 94-mal rascher als in Benzol und ca. 2000-mal rascher als der von DBP in Benzol.

Die allgemeine Säurekatalyse ist bei III weniger ausgeprägt als bei I. Diese geringe Empfindlichkeit ist bemerkenswert: Wie später noch gezeigt wird, führt offensichtlich nur die Protonierung an der CO-Gruppe des Nitrobenzoyls zum Reaktionserfolg; diese ist aber in III weniger basisch als in I.

Der Zerfall von Bis-phenylacetyl-peroxyd erfolgt bei 0° in Toluol etwas rascher als der von DBP bei 70° und unter-

liegt einer starken Säurekatalyse [Lit. 12]. Vermutlich zerfällt dieses Peroxyd, wie auch p-Methoxy-p'-nitro-dibenzoylperoxyd, nach einem mit der Radikalreaktion konkurrierenden polaren Mechanismus, dessen Anteil in erster Linie von der Polarität des Lösungsmittels bestimmt wird.

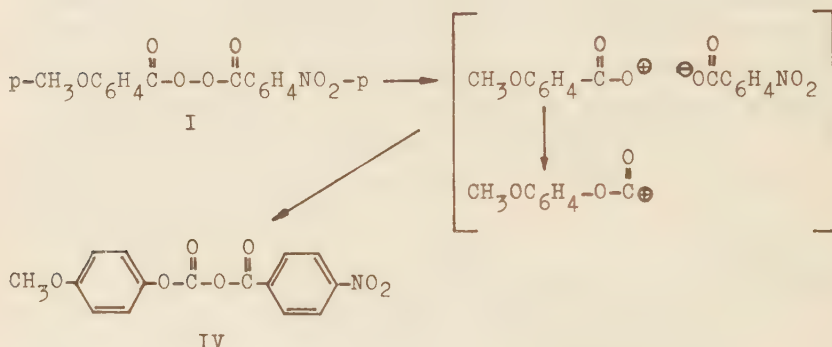
P.D. BARTLETT und J.E. LEFFLER fordern sowohl für den polaren als auch den radikalischen Mechanismus, dass sowohl die Spaltung einer C-C- als auch der O-O-Bindung in den RG-bestimmenden Schritt eingehen. Dies könnte unter Bildung eines Benzyl-Radikals bzw. -Kations oder nach einem Synchronmechanismus erfolgen; in jedem Fall würde die Bildung des Übergangszustandes erleichtert:



C. LEFFLER-Umlagerung

1. p-Methoxy-p'-nitro-dibenzoylperoxyd

Beim polaren Zerfall von I in Thionylchlorid wird das gemischte Anhydrid (IV) als Hauptprodukt (38 %) isoliert [Lit. 13]. Die Umlagerung von I in IV erfordert eine Wanderung des Anisylrestes.



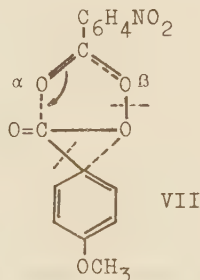
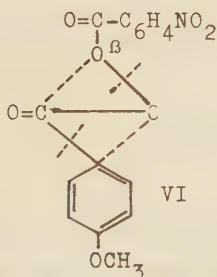
Durch ^{18}O -Markierung der Anisoyl-Carbonylgruppe konnte D.B. DENNEY [Lit. 16] zeigen, dass keine ^{18}O -Äquilibrierung erfolgt. DENNEY fordert deshalb eine mit der Heterolyse der O-O-Bindung gleichzeitig erfolgende Wanderung des Anisylrestes ("concerted shift"):



Markiert man den Carbonylsauerstoff des p-Nitrobenzoylrestes mit ^{18}O , so finden sich 66 % des eingesetzten ^{18}O auch nach der Umlagerung, in der Folge "LEFFLER-UMLAGERUNG" genannt, in dieser Position; DENNEY [Lit. 17] erklärt diesen Befund durch Annahme eines unsymmetrischen Ionenpaares. Modellbetrachtungen lehren, dass bei den meisten Konformationen der β -Sauerstoff

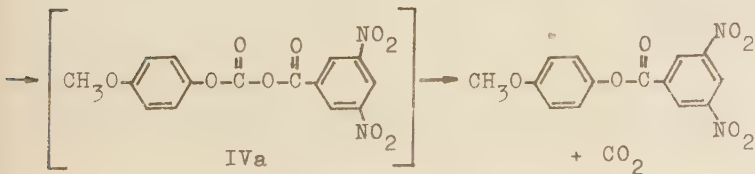
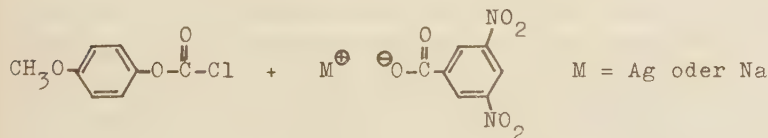
näher am Anisoyl-carbonyl-C ist als das α -O-Atom.

Y.K. SYRKIN und I.I. MOISEEV [Lit. 18] deuten obige Befunde mit zwei nebeneinander verlaufenden Mehrzentrenprozessen (VI und VII).



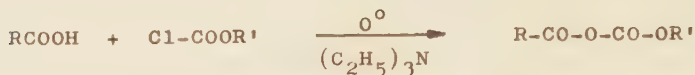
2. 4-Methoxy-3'.5'-dinitro-dibenzoylperoxyd

Das Carboxy-Inversionsprodukt konnte nach dem Zerfall des 4-Methoxy-3'.5'-dinitro-dibenzoylperoxyds (III) in polaren Lösungsmitteln nicht isoliert werden. Für sein Auftreten sprachen aber die CO_2 -Entwicklung, die Bildung von p-Methoxy-phenyl-3.5-dinitrobenzoat bei der Umkristallisation und die Bildung von Äthyl-dinitrobenzoat bei der Behandlung des Rohproduktes mit Äthanol. Diese Befunde machen das Acylcarbonat als Estervorstufe wahrscheinlich; beim Versuch, IV a zu synthetisieren, isoliert man nur das Produkt der CO_2 -Abspaltung, nämlich p-Methoxy-phenyl-3.5-dinitrobenzoat [Lit. 14]:

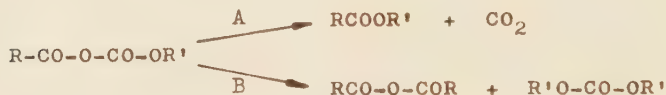


3. Der Zerfall der Acylcarbonate

Die in neuerer Zeit gelungene Darstellung reiner Acylcarbonate [Lit. 19]



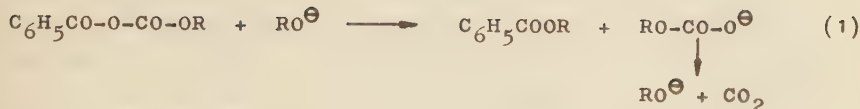
brachte neue Erkenntnis über deren thermischen Zerfall; er beschreitet zwei Wege:



Nach D.S. TARBELL und E.J. LONGOSZ [Lit. 20] nutzen Benzoylcarbonate ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) mit prim. Alkylresten R' beide Zerfallswege zu etwa gleichen Teilen; ist R' ein sekundärer oder ein primärer Rest mit starker β -Verzweigung, dann ist die Esterbildung (A) bevorzugt. Optisch aktive Reste R' lagern unter Konfigurationserhaltung um. Der Zerfall von Benzoyl-n-butylcarbonat wird durch N-Methylpiperidin, Na-methylat, LiF, LiCl, LiBr, HCl, Dimethylanilin-hydrochlorid und Na-benzoat, nicht aber durch LiClO_4 , Benzoesäure, DBP, Tri-n-butylamin oder Dimethylanilin katalysiert [Lit. 21]. Der unkatalysierte Zerfall verläuft in Dibutylcarbitol, n-Hexadekan und Nitrobenzol gleich rasch, in Dimethylformamid erheblich schneller. Das Produktverhältnis (A : B) soll weder durch Wechsel des Lösungsmittels, Temperaturänderung oder die Anwesenheit eines Katalysators beeinflusst werden.

Die Autoren postulierten einen gemeinsamen Chemismus für beide Zerfallswege: Die ionische Kettenreaktion wird durch den nucleophilen Angriff des Katalysators an einer der beiden CO-Gruppen gestartet; als Kettenträger fungieren die dabei gebildeten Ionen RO^- .

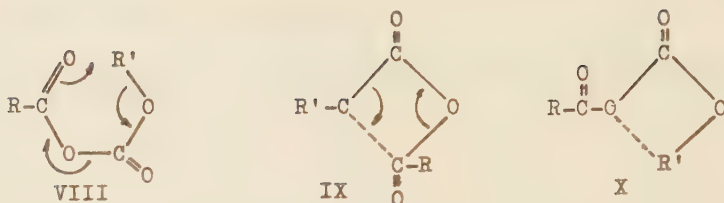
Kette:



Gegen diesen Mechanismus sind jedoch Einwände zu erheben: Es ist unklar, warum N-Methylpiperidin katalytisch wirksam ist, nicht aber Dimethylanilin oder Tri-n-butylamin. Eine Reaktion, deren RG-bestimmender Schritt in einem nucleophilen Angriff des Katalysators besteht, sollte durch Dimethylanilin, nicht dagegen durch dessen unlösliches Hydrochlorid beschleunigt werden. Der katalytische Effekt von HCl und der Lösungsmittel-einfluss bleiben vollständig unverständlich.

Den Befunden von E.J. LONGOSZ und D.S. TARBELL stehen Beobachtungen von T.B. WINDHOLZ [Lit. 22] am Benzoyl-äthylcarbonat gegenüber: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ erniedrigt hier die Zerfallstemperatur und begünstigt die Esterbildung, während das freie Amin zwar auch die Zerfallstemperatur erniedrigt, das Produktverhältnis aber nicht verändert. Borfluoridätherat senkt die Zerfallstemperatur beträchtlich und führt zur ausschliesslichen Esterbildung; dieses Ergebnis steht im Einklang mit eigenen Befunden (s. S. 41). Nach WINDHOLZ verläuft die Esterbildung über eine intramolekulare Decarboxylierung mit 6-gliedrigem cyclischen Übergangszustand (VIII).

R. BOSCHAN [Lit. 23] formuliert die Esterbildung aus Acylcarbonaten in Analogie zu dem von ihm untersuchten Zerfall der Nitrocarbonate (aus Chlorameisenester und AgNO_3) über einen 4-gliedrigen Übergangszustand (IX). In einer früheren Arbeit hatten D.S. TARBELL und J.A. PRICE [Lit. 24] ebenfalls einen 4-gliedrigen Übergangszustand (X) in Betracht gezogen.



Eine endgültige Entscheidung ist wegen der Lückenhaftigkeit und teilweiser Widersprüche im vorliegenden experimentellen Material nicht möglich. Von Bedeutung scheint uns jedoch, dass Acylcarbonate mit reaktionsfähigen aliphatischen Säureresten [Lit. 22], insbesondere aber mit Trifluoressigsäure [Lit. 23], praktisch nur Ester liefern. E.J. LONGOSZ und D.S. TARBELL, die einen cyclischen Mechanismus nicht ganz ausschliessen können, werten diesen Befund als Stütze für VIII. Uns indessen scheint der Einfluss des Säurerestes am besten durch IX erklärt zu sein.

III. Das Problem der Esterbildung beim Diacylperoxyd-Zerfall

A. Dibenzoylperoxyd

Phenylbenzoat als Produkt des DBP-Zerfalls in Lösung wurde mehrfach beobachtet. K. NOZAKI und P.D. BARTLETT [Lit. 25] ziehen für die Esterbildung zwei Wege in Betracht:



Im Sinne der heutigen Auffassung handelt es sich dabei um eine "Käfig-Reaktion".



Hier entstammt der Ester einem "induzierten Zerfall".

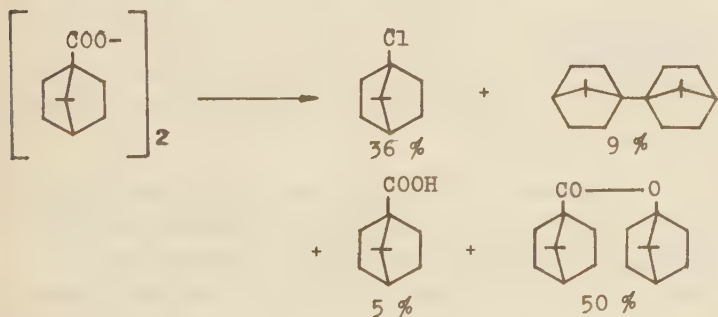
C.G. SWAIN, L.J. SCHAAD und A.J. KRESGE [Lit. 26] unter-

suchten den Zerfall in Cyclohexan mittels Tritium-Markierung. Styrol vermag dabei den induzierten Zerfall zu unterdrücken. Aus der Unabhängigkeit der Ausbeuten an Phenylbenzoat (1 - 2 %) und Diphenyl (ca. 0.1 %) von der DBP-Konz. und vom prozentualen Umsatz folgert SWAIN, dass diese einer Käfig-Reaktion entstammen. Mit zunehmender Unterdrückung des induzierten Zerfalls steigt überdies die Estermenge; dieser kann daher nicht Quelle für den Ester sein.

B.M. LYNCH und K.H. PAUSACKER [Lit. 27] nehmen eine intramolekulare Decarboxylierung von DBP an. D.H. HEY [Lit. 28] dagegen bevorzugt den induzierten Zerfall.

B. Brückenkopfperoxyde

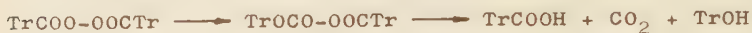
Der Zerfall von Bis-apocamphoyl-peroxyd in CCl_4 zeigt folgenden Verlauf [Lit. 29]:



Das Entstehen von Apocamphylchlorid weist auf das Auftreten des Brückenkopfradikals hin. Die hohe Esterausbeute wird durch eine langsame Decarboxylierung oder (wahrscheinlicher) ein beträchtliches Ausmass des induzierten Zerfalls erklärt. Als Alternative wird vorgeschlagen, dass ein Teil des Esters einer nicht-radikalischen Reaktion über eine cyclische Zwischenstufe entstammt.

Ditriptoyl-peroxyd wurde von P.D. BARTLETT und F.D. GREENE [Lit. 30] untersucht. Die in der Stoffbilanz fehlenden 16 -

19 % CO_2 entsprechen mengenmässig dem gefundenen Hydroxy-triptycen (17 %) und der aus der Neutralfraktion erhaltenen Triptycencarbonsäure (16 - 18 %). Der hydrolysebeständige Ester kommt als Säurequelle nicht in Frage; als Vorstufe wird das Triptoyl-triptycyl-carbonat angenommen.



Tr = Triptycyl

In Gegenwart von Jod werden neben 41 Mol-% 1-Jod-triptycen noch 18 Mol-% Hydroxy-triptycen erhalten. Die Konstanz der Hydroxy-triptycen-Ausbeute auch bei Anwesenheit von Jod spricht nach Meinung der Autoren dafür, dass Hydroxytriptycen einem polaren Zerfall entstammt, der durch Jod nicht beeinflusst wird.

P.D. BARTLETT und F.D. GREENE vermuten, dass ein geringer Anteil an polarem Zerfall bei Diacylperoxyden viel häufiger ist als gemeinhin angenommen wird; die Reaktionsprodukte allein erlauben häufig keine Entscheidung zwischen polarem Zerfall und Radikalzerfall.

C. Optisch aktive Peroxyde

Bei der Zersetzung des optisch aktiven α -Methyl-butyryl-peroxyds in Benzotrichlorid erhielten M.S. KHARASCH et al. [Lit. 31] in 30 - 40 % Ausbeute den entsprechenden Ester, der sowohl im Säure- als auch im Alkoholrest Konfigurationserhaltung aufwies. DAUBEN und LIANG [Lit. 32] fanden nach dem Zerfall in CCl_4 und CCl_3Br jeweils die aktiven Ester in ähnlicher Ausbeute neben inaktivem sek. Butylchlorid und -bromid. Sie schlagen einen Reaktionsablauf über einen cyclischen Übergangszustand vor. Nach C. WALLING [Lit. 32] könnte evtl. der Ester auch durch eine sehr rasche Radikal-Rekombination innerhalb des Lösungsmittelkäfigs entstanden sein, bevor die sek. Butylradikale Zeit finden, zu racemisieren.

Wegen der Instabilität des α -Phenylpropionyl-peroxyds (Hydratropoyl-peroxyd) selbst bei -20° untersuchte F.D. GREENE [Lit. 33] die Produkte der Umsetzung des Säurechlorids mit

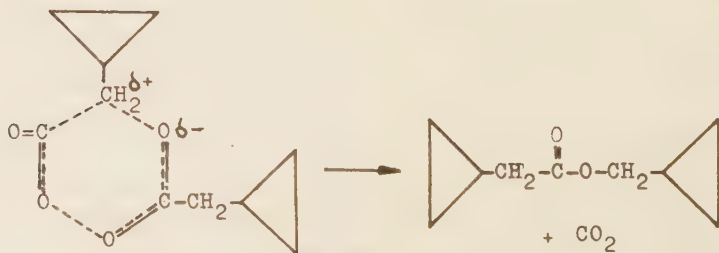
XII, $n = 3$ weicht auch in seinem kinetischen Verhalten von den übrigen Homologen stark ab; siehe Grenzwerte in Tab. 1.

Tab. 1: Relative Zerfallsgeschwindigkeiten der Peroxyde XI und XII in CCl_4 bei 70° , bezogen auf k_1 (für DBP) = 1

$n =$		3	4	5	6	7
Peroxyd XI		0.44	7.4	31.7	60.3	71.0
Peroxyd XII	Min.	23	2.8	1.8	2.6	---
	Max.	1200				

Zwischen Cyclopropylacetyl- und Phenylacetyl-peroxyd besteht ein gewisser Zusammenhang: Die Zerfallsgeschwindigkeiten sind hoch und es findet kaum ein Angriff auf das Lösungsmittel statt [Lit. 12]. Sorgfältige Befreiung von XII, $n = 3$ von Säure ergab eine Probe, die zwar langsamer, aber immer noch 10-mal rascher als die anderen Glieder dieser Reihe zerfiel. Eine Säurekatalyse scheint damit plausibel.

Der rasche Zerfall von XII, $n = 3$ könnte angesichts der Stabilität von Cyclopropylcarbinyl-Carboniumionen [Lit. 37] teilweise von einem ionischen Mechanismus verursacht werden. Eventuell wird aber die überwiegende Esterbildung durch einen relativ hohen Carboniumcharakter in einem cyclischen Übergangszustand, der direkt zum Ester führt, bedingt:



Die Beobachtung, dass Peroxyde vom Typ XI schneller reagieren als die des Typs XII, zwingt zu der Annahme, dass für die Bildung des Übergangszustandes nicht nur die Lösung der O-O-Bindung, sondern auch eine beträchtliche Lockerung der C-C-Bindung von Bedeutung ist; im ersteren Fall werden sekundäre, im letzteren jedoch primäre Radikale gebildet.

In einer weiteren Studie [Lit. 38] wurden cis- und trans-4-t-Butyl-cyclohexyl-formylperoxyd (cis und trans bezogen auf die Stellung der -COO-Gruppierung am Cyclohexan-Ring relativ zum Äquatorialen t-Butyl) untersucht. Das cis-Isomere zerfällt in CCl_4 etwa doppelt so rasch wie das trans-Isomere. Da die elektronischen Effekte gleich sein sollten, also lediglich die Energie der C-CO-Bindung (axial bzw. äquatorial!) Unterschiede aufweist, muss im Übergangszustand eine erhebliche Lockerung der C-C-Bindung vorliegen. Da selbst in Tetrabrom-äthan der Ester zu 90 % gebildet wird, muss der RG-Unterschied im Übergangszustand der Esterbildung zu suchen sein. Eine Entscheidung, nach welchem Mechanismus sich diese vollzieht, liess sich nicht herbeiführen. Die niedrigen Aktivierungsenergien und hohen negativen Aktivierungsentropien sprechen ebenso wie der sterische Ablauf für einen cyclischen Prozess. Während das cis-Peroxyd nur cis-cis-Ester und das trans-Peroxyd nur trans-trans-Ester lieferte, war die Zusammensetzung des in geringer Menge isolierten Bromidgemisches von der Stereochemie des Peroxyds unabhängig (45 - 48 % cis).

Das Lösungsmittel scheint die Esterausbeute zu beeinflussen. Cyclohexyl-formylperoxyd liefert in Tetrabromäthan bei 50° 74 % Ester (4-t-Butyl-: 90 %), in CCl_4 bei 70° jedoch nur 22 - 24 % (trans-4-t-Butyl-: 50 %).

D. Weitere Beispiele

H. WIELAND et al. [Lit. 39] beobachteten beim thermischen Zerfall gemischter Diacylperoxyde in Substanz ebenfalls Esterbildung (s.S. 33).

S. GOLDSCHMIDT und K. DACHS [Lit. 40] erhielten bei der thermischen Zersetzung von gemischten Peroxyden des Typs

$C_6H_5CO-O_2-CO(CH_2)_nCOOR$ ohne Lösungsmittel bei 100° die benzoyleierten ω -Hydroxy-fettsäureester $C_6H_5COO(CH_2)_nCOOR$ in 79 - 85 % d. Th.

IV. Besprechung eigener Arbeiten

A. Der $AlCl_3$ -katalysierte Zerfall von Dibenzoylperoxyd

Die Nacharbeitung der REYNHARTschen Versuche [Lit. 2] konnte dessen Ausbeuten nicht bestätigen, obwohl die Methodik im wesentlichen die gleiche war.

Tab. 2: Zersetzung von Dibenzoylperoxyd in Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$

Bearbeiter	Temp. C.	DBP mMol	$AlCl_3$ mMol	C_6H_6 ccm	Zeit Stdn.	Benzoe- säure Mol-%	Phenyl- benzoat Mol-%
REYNHART	0	100	100	250	ca. 8	90	90
REYNHART	10	100	100	250	ca. 8	80	80
REYNHART	20	100	100	250	ca. 8	80	70
REYNHART	50	100	100	250	ca. 8	80	40
SAUER ^{a)}	5	100	100	260	9 ^{b)}	56	56
Verfasser	10-20	20.0	21.7	65	15 ^{c)}	48	45
Verfasser	10-20	20.0	21.7	65	15 ^{c)}	60	37

- a) Private Mitteilung von Dr. J. SAUER, Chem. Universitätslaboratorium München
b) Anschliessend 12 Stdn. Raumtemperatur
c) Nach dieser Zeit war mit KJ/Eisessig kein Peroxyd mehr nachweisbar.

Der stechende Geruch der Reaktionslösung liess auf die Anwesenheit geringer Mengen Benzoylchlorid schliessen.

Während die Resultate von REYNHART zwingend einen intermolekularen Reaktionsablauf (unter Beteiligung des Lösungsmittels) erfordern, könnte nach SAUERs Vorversuchen und den eigenen Experimenten ebensogut ein intramolekularer Verlauf,

d.h. eine einfache Decarboxylierung des Peroxyds, vorliegen. Die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel sollte eine eindeutige Antwort geben.

Auch in Toluol wurden nur Phenylbenzoat und Benzoesäure isoliert. Obwohl die Neutralfraktion laut quantitativer IR-Analyse noch Verunreinigungen aufwies, liess sich innerhalb der Fehlergrenzen (o- 2.2 %; m- 2.2 %; p- 3.6 %) keines der isomeren Kresyl-benzoate nachweisen. Die Reaktion erfolgt also intramolekular ohne Beteiligung des Lösungsmittels.

Tab. 3: Hauptprodukte der Zersetzung von Dibenzoylperoxyd in Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$

Bear- beiter	Temp. C.	DBP mMol	$AlCl_3$ mMol	Toluol ccm	Zeit Stdn.	Benzoe- säure Mol-%	Phenyl- benzoat IR- Rein- heit %	Mol- %
SAUER a)	-3 ^{b)}	50	50	200	über Nacht	81	80	34
SAUER a)	-15 ^{b)}	50	50	200	4.5	64	73	32
Verf.	10-20	20.0	21.7	65	15	72	61	33
Verf.	10-20	20.0	21.7	70	15	73	67	34

a) Siehe Tab. 2 unter a)

b) Später auf Raumtemperatur

B. Der BF_3 -katalysierte Zerfall von Dibenzoylperoxyd

Beim Arbeiten mit $AlCl_3$ tritt starke Verharzung auf; zum anderen stört $AlCl_3$ die Aufarbeitung. Die weiteren Versuche führte ich deshalb mit gasförmigem Borfluorid aus; als LEWIS-Säure ist es in der Stärke $AlCl_3$ vergleichbar. Als Lösungsmittel wurde Toluol gewählt, um den intramolekularen Charakter des Zerfalls von DBP zu prüfen.

Vorversuche hatten gezeigt, dass beim Durchleiten von BF_3 durch die Lösung des Peroxyds die Verharzung grösser war als beim Arbeiten mit BF_3 unter geringem Überdruck (experimenteller Teil!). Diese Methode wurde daher bei allen folgenden

Versuchen mit BF_3 als Standardmethode eingeführt. Mit Borfluorid-Ätherat in Benzol liess sich DBP nicht zersetzen; die Aufarbeitung lieferte nach 48 Stdn. bei 25° das eingesetzte DBP wieder zurück.

Bei der oben skizzierten Arbeitsweise wurde Phenolbenzoat in guter Ausbeute und hoher Reinheit erhalten. Kresylbenzoate konnten nicht festgestellt werden.

Tab. 4: Reaktionsprodukte aus DBP in Toluol in Gegenwart von BF_3

Temp. $^\circ\text{C.}$	DBP mmol	Toluol ccm	Zeit Stdn.	Phenylbenzoat IR-Rein- heit %	Mol- %	Benzoessäure Mol-%
20	20.6	100	3.25	93	68	24
20	20.6	100	3.25	90	66	28
0	31.0	150	5.0	a)	91	12

a) Auf Grund des Schmelzpunkts als rein angesehen

Da die Umsetzung von DBP in Gegenwart von AlCl_3 oder BF_3 ohne Beteiligung des Lösungsmittels erfolgt, sollte sie auch in nicht-aromatischen Lösungsmitteln stattfinden. Methylenchlorid ermöglichte eine Reaktion in homogener Lösung. Tab. 5 bringt zum Vergleich auch Ergebnisse in Schwefelkohlenstoff.

Tab. 5: Zersetzungsprodukte von DBP in CS_2 und CH_2Cl_2 in Gegenwart von BF_3

DBP mmol	Lösungsmittel	Temp. $^\circ\text{C.}$	Zeit Stdn.	Phenylbenzoat IR-Rein- heit %	Mol- %	Benzoessäure Mol-%
24.8	230 ccm CS_2 a)	0	10	-	46	36
24.8	200 ccm CH_2Cl_2	0	3.5	-	82	7
20.6	100 ccm CH_2Cl_2	20	2.45-3	98	89	1
20.6	100 ccm CH_2Cl_2	20	2.45-3	98	89	1

a) BF_3 durchgeleitet

C. Symmetrisch substituierte Diaroylperoxyde + Borfluorid

Bei der Behandlung des Bis-[p-nitro-benzoyl]-peroxyds mit BF_3 in CH_2Cl_2 oder Benzol bei Raumtemperatur wurde das Peroxyd nach 19 bzw. 16 Stdn. quantitativ zurückgewonnen. Offensichtlich vereiteln die NO_2 -Gruppen eine Reaktion.

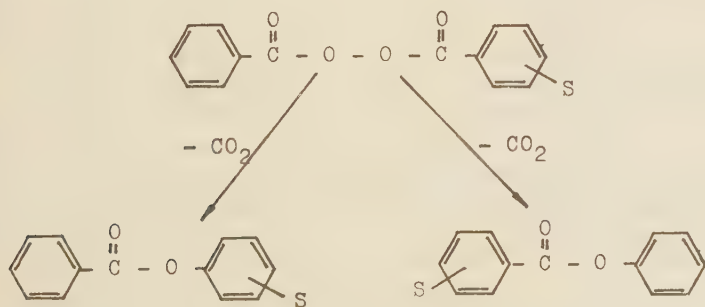
Als einziger Neutralstoff ging aus der exothermen Umsetzung des Bis-[p-toluyyl]-peroxyds der p-Toluylsäure-[p-kresyl]-ester hervor. Schon nach 12 Minuten war bei Eiskühlung alles Peroxyd zersetzt. o- und m-Kresyl-ester konnten nicht nachgewiesen werden.

Tab. 6: Reaktionsprodukte aus Bis-[p-toluyyl]-peroxyd (18.5 mMol) in 100 ccm CH_2Cl_2 in Gegenwart von BF_3

Versuch	Temperatur	p-Toluylsäure-p-Kresylester Mol-%	p-Toluylsäure Mol-%
1	20°	80	9
2	20°	84	14
3	0°	78	14
4	0°	77	17

D. Aroyl-benzoyl-peroxyde

1. BF_3 -katalysierter Zerfall



S = o- oder p- NO_2 -, o- oder p- CH_3O -, o- oder p- CH_3 -,
o- oder p- Cl -, p-Br

Tab. 7: Zersetzungsprodukte von 5.0 g Peroxyd des Typs
S-C₆H₄CO-O₂-COC₆H₅ in 100 ccm CH₂Cl₂ in Gegenwart
von BF₃

Substi- tuent S	Temp. °C.	Reaktions- zeit	Gesamt- ausbeute an Ester Mol-%	Isomerenver- hältnis C ₆ H ₅ COO-R : R-COOC ₆ H ₅ b)		S-C ₆ H ₅ COOH Mol-%
p-NO ₂	20	17 Stdn.	56	0	100	35 p-NO ₂
p-NO ₂	20	16 Stdn.	59	0	100	23 p-NO ₂
o-NO ₂	20	35 Stdn.	11	0	100	13 o-NO ₂
o-NO ₂	20	34 Stdn.	10	0	100	Spur o-NO ₂
p-CH ₃ O	0	10 Min.	65	100	0	5 p-CH ₃ O
p-CH ₃ O	0	10 Min.	66	100	0	4 p-CH ₃ O
o-CH ₃ O	0	10 Min.	65	100	0	10 mg H
o-CH ₃ O	0	10 Min.	68	100	0	0
p-CH ₃	0	10 Min.	91	89	11	0
p-CH ₃	0	10 Min.	92	89	11	0
o-CH ₃	0	6 Min.	87	100	0	0
o-CH ₃	0	6 Min.	87	100	0	0
p-Cl	20	135 Min.	90	50	50	6 p-Cl
p-Cl	20	135 Min.	95	50	50	6 p-Cl
o-Cl	20	35 Min.	76	100	0	1 H
o-Cl	20	30 Min.	76	100	01	1 H
p-Br	20	135 Min.	91	53	47	c)
p-Br	20	135 Min.	92	53	47	c)
p-Br a)	20	135 Min.	94	55.5	44.5	c)

a) unabhängiger Kontrollversuch

b) R = S-C₆H₄-

c) auf Isolierung wurde verzichtet

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus erschien es wünschenswert, den Einfluss eines Substituenten in $C_6H_5-CO-OO-CO-C_6H_4S$ auf Richtung und Geschwindigkeit des BF_3 -katalysierten Zerfalls kennenzulernen. Die Isomerenverhältnisse der Tab. 7 wurden mittels quantitativer IR-Analyse gewonnen.

Die Reaktionszeiten der Tab. 7 sind Durchschnittswerte der in Vorversuchen ermittelten Zeiten, nach denen sich mit KJ/Eisessig kein Peroxyd mehr nachweisen liess; in manchen Fällen wurde darüberhinaus die Umsetzung noch einige Zeit fortgesetzt, um der Vollständigkeit der Reaktion sicher zu sein.

Der Substituent entfaltet einen erheblichen Einfluss auf die Richtung der Esterbildung. o- und p-Nitrophenyl treten ausschliesslich im Carbonsäure-Anteil des Esters, o- und p-Methoxyphenyl dagegen vollständig im Phenolanteil auf. Während die p-Methylverbindung die beiden möglichen Ester im Verhältnis 89 : 11 bildet, geht aus der o-Methylverbindung auffallenderweise nur o-Kresylbenzoat hervor. Analoges gilt auch für die o-Chlor-Verbindung. Merkwürdigerweise sind p-Chlor oder p-Brom ohne Einfluss auf das Verhältnis, das hier dem statistischen nahekommt.

2. Esterstabilität unter den Versuchsbedingungen

Eine Reihe von Versuchen diente der Sicherung der analytischen Methodik sowie dem Nachweis, dass die Daten der Tab. 7 nicht durch sekundäre Umesterungen zustandegekommen sind.

Bei der Behandlung von p-Nitrobenzoesäure-phenylester bzw. eines Isomerengemisches von p-Brombenzoesäure-phenylester und p-Bromphenyl-benzoat mit BF_3 unter den Bedingungen des Peroxydzerfalls konnten die eingesetzten Ester praktisch vollständig und unverändert zurückgewonnen werden (s. Seite 84).

Die meist als Nebenprodukt isolierte Säure dürfte Nebenreaktionen entstammen; grössere Säuremengen sind stets von starker Verharzung begleitet. Um zu prüfen, wie weit das ge-

fundene Estergemisch sekundären Veränderungen unterliegt, wurde p-Brombenzoesäure-phenylester (9.0 mMol) mit Benzoesäure (8.2 mMol) in Gegenwart von BF_3 135 Min. bei 20° behandelt. Die Umesterung lag in der Grössenordnung von 15 % (s. Seite 85).

Da bei der Umlagerung von Benzoyl-[p-brom-benzoyl]-peroxyd Säure nur in Spuren entstanden sein kann (s. Esterausbeuten!), während die obigen Versuche mit nahezu äquivalenten Mengen durchgeführt wurden, kann das gefundene Isomerenverhältnis kaum durch Sekundärreaktionen verfälscht sein.

Die IR-Analyse ergab keinerlei Hinweise auf die Anwesenheit von Umesterungsprodukten. So führte der Zerfall von Benzoyl-[p-brom-benzoyl]-peroxyd nur zu p-Brombenzoesäure-phenylester und p-Bromphenyl-benzoat; Phenylbenzoat und p-Brombenzoesäure-[p-bromphenyl]-ester waren nicht nachweisbar.

Bei der Behandlung von p-Bromphenyl-benzoat (9.0 mMol) und Phenol (10.6 mMol) mit BF_3 bei 20° in Methylenchlorid (135 Min.) trat eine Umesterung im Ausmass von 55 % auf. Eine Umesterung beim Peroxydzerfall selbst durch Einwirkung von freiem Phenol ist vermutlich zu vernachlässigen; die hohen Esterausbeuten lassen grössere Phenolmengen nicht zu.

E. Dilauroylperoxyd

Die Bildung von 84 Mol-% Laurinsäure-undecyl-ester zeigt, dass der BF_3 -katalysierte Zerfall kein Privileg der Diaroyleperoxyde darstellt, sondern auch auf rein aliphatische Vertreter übertragbar ist. Nach 25 Min. ist bei Raumtemperatur kein Peroxyd mehr nachweisbar.

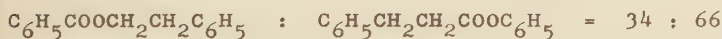
F. Benzoyl-acyl-peroxyde

Acetyl-benzoyl-peroxyd und verwandte Peroxyde lieferten als einzige Produkte die entsprechenden Phenolester. Auf die Isolierung von Säuren wurde verzichtet.

Tab. 8: Zersetzung von Peroxyden des Typs $R-CH_2CO-O_2-COC_6H_5$
(5 g in 100 ccm CH_2Cl_2) in Gegenwart von BF_3

R	Temp. °C.	Zerfallsdauer Min.	Ausbeute $RCH_2COOC_6H_5$, Mol-%
H-	0	20	73
H-	0	20	77
CH_3-	0	50	88
CH_3-	0	50	87
Cl-	20	70 a)	53 b)
Cl-	20	70	51 b)
a) ermittelt bei 0°		b)	Das Rohprodukt enthält noch Phenol

Dagegen ergab die Umsetzung des Hydrocinnamoyl-benzoyl-peroxyds bei Raumtemperatur (1 1/2 Stdn. Zerfallsdauer) 61 - 63 Mol-% eines Estergemisches, das laut IR-Analyse die Zusammensetzung



aufweist. Benzoesäure wurde in 4 bzw. 10 Mol-% isoliert.

Das Phenylacetyl-benzoyl-peroxyd ist sehr labil und daher in Substanz schwer zu handhaben. Es wurden daher aliquote Teile einer tiefgeköhlten Lösung in CH_2Cl_2 , deren Peroxydgehalt bekannt war, eingesetzt. Der BF_3 -katalysierte Zerfall bei 0° ergab in der Neutralfraktion keinerlei Ester, sondern nur ein orangefarbenes, sprödes Harz, dessen IR-Spektrum keine Carbonylbande aufweist und mit dem von Diphenylmethan sehr ähnlich ist. Dagegen konnte die im Peroxyd enthaltene Benzoesäure fast quantitativ (96 bzw. 99 %) isoliert werden.

Dieses überraschende Ergebnis erklären wir mit einer FRIEDEL-CRAFTS-Polymerisation des primär gebildeten Benzylbenzoats. Benzylchlorid polymerisiert unter der Einwirkung von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren [Lit. 41]. Die Behandlung von Benzylbenzoat mit $SnCl_4$ in Benzol [Lit. 42] liefert Diphenylmethan, p-Dibenzylbenzol, höhere Kohlenwasserstoffe und Benzoesäure. Tatsächlich führte die Behandlung von Benzyl-

benzoat unter den Bedingungen des BF_3 -katalysierten Zerfalls zum gleichen Ergebnis wie der Peroxydzerfall: Das Harz besass das gleiche Spektrum; Benzoesäure wurde zu 95 % gefunden.

In einem weiteren Versuch unterwarfen wir ein Gemisch der isomeren Ester den Bedingungen der Peroxydzersetzung. Während Phenylelessigsäure-phenylester zu 72 % wiedergewonnen wurde, war Benzylbenzoat vollständig verharzt; Benzoesäure isolierte man zu 97 %. Das erhaltene Harz, diesmal ein zähes Öl, zeigt im IR-Spektrum eine deutliche C=O-Bande bei 5.71μ (Benzylbenzoat: 5.81μ ; Phenylelessigsäure-phenylester: 5.71μ). Offensichtlich wurde ein Teil des leicht elektrophil-substituierbaren Phenolesters in die Polymerisation einbezogen.

Diese Versuche biten ein starkes Argument dafür, dass auch der BF_3 -katalysierte Zerfall von Phenylacetyl-benzoyl-peroxyd primär zur Esterstufe führt. Die Reaktion erfolgt ausschliesslich unter Wanderung des Benzylrestes; hierfür spricht auch die quantitative Isolierung der Benzoesäure. Phenylelessigsäure-phenylester konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Decarboxylierung des Phenylacetyl-benzoyl-peroxyds bedarf nicht einmal der BF_3 -Katalyse, sondern nimmt schon bei mässig erhöhter Temperatur den gleichen Verlauf. Nach 40 Stdr. in Methylenchlorid bei 30° traten 72 - 75 % Benzylbenzoat auf; Phenylelessigsäure-phenylester war nicht nachweisbar (Nachweisgrenze: 2.3 %).

Die geringe Stabilität des Pivaloyl-benzoyl-peroxyds liess eine Untersuchung nicht zu; seine Darstellung ist im experimentellen Teil beschrieben.

V. Zum Mechanismus des BF_3 -katalysierten Peroxydzerfalls =====

A. Argumente für einen polaren Mechanismus

Durch LEWIS-Säuren katalysierte Umsetzungen sind normalerweise polare Reaktion wie z.B. die FRIEDEL-CRAFTSsche Alkylierung und Acylierung oder die BF_3 -katalysierte Vinyl-

polymerisation. Die Tatsache, dass das Lösungsmittel in keinem Fall in die Reaktionsprodukte eingebaut wurde, spricht gleichfalls gegen eine Radikalreaktion. Die Produkte des Zerfalls unsymmetrischer Diacylperoxyde unter den Bedingungen eines Radikalzerfalls und denjenigen der BF_3 -Katalyse zeigen tiefgreifende Unterschiede.

Die Bildung eines Esters aus Diacylperoxyden scheint nach Seite 18 auch auf radikalischem Weg möglich zu sein; das Auftreten von Ester bietet also noch kein Argument gegen die Beteiligung von Radikalen. S. GOLDSCHMIDT und K. DACHS [Lit. 40] erhielten bei der thermischen Zersetzung von Peroxyden $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ ohne Lösungsmittel, vermutlich ein radikalischer Zerfall, nur die entsprechenden Benzoesäureester in hoher Ausbeute. Dies lässt sich auf die im Vergleich zum Benzoyloxy-Radikal $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot$ viel rascher erfolgende Decarboxylierung aliphatischer Acyloxy-Radikale $\text{RCOO}\cdot$ zurückführen. Wir beobachteten dagegen beim BF_3 -katalysierten Zerfall von Acetyl-benzoylperoxyd und verwandten Typen (s. Seite 30) eine ausschliessliche Decarboxylierung des Benzoxyls.

Hydrocinnamoyl-benzoyl-peroxyd liefert bei der Einwirkung von BF_3 die beiden isomeren Ester in vergleichbarem Mengenverhältnis. Die thermische Zersetzung dieses Peroxyds ohne Lösungsmittel ergibt nach den Arbeiten von H. WIELAND et al. [Lit. 39] dagegen als freie und im Ester gebundene Säure nur Benzoesäure.

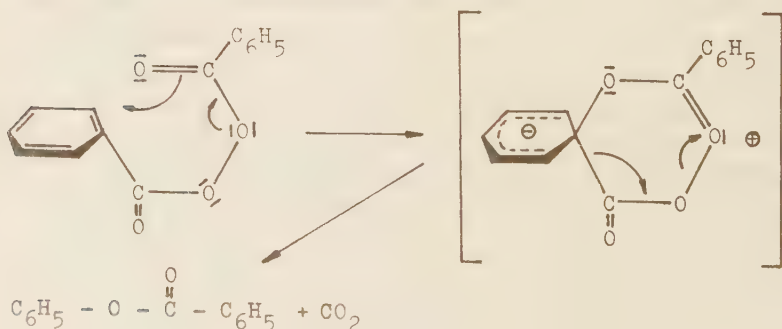
Sehr informativ sind auch die von H. WIELAND und G. RASUWAJEV [Lit. 43] beim thermischen Zerfall von unsymmetrischen Diaroylperoxyden in C_6H_6 erhaltenen Ergebnisse. (s. Tab. 9). Der substituierte Benzoyloxy-Rest unterliegt weniger leicht einer Decarboxylierung; dieser Befund deckt sich mit der Auffassung [Lit. 44], dass sowohl eine NO_2 - als auch eine CH_3O -Gruppe in der Lage sind, das Radikal durch Resonanz zu stabilisieren.

Tab. 9: Isomerenverhältnisse der beim thermischen Zerfall von Peroxyden $S-C_6H_4COO-OOCC_6H_5$ in C_6H_6 erhaltenen Ester und Säuren [Lit. 43]

Substituent S	p-Cl	p-CH ₃ O	p-NO ₂
Gesamtausbeute an Ester - %	31	31	-
Molverhältnis Phenylester : substit. Phenylester	2.6	51	-
Gesamtausbeute an Säure - %	57	67	95
Molverhältnis substit. Benzoessäure : Benzoessäure	1.22	4.2	4.0

Der BF_3 -katalysierte Zerfall von Benzoyl-anisoyl-peroxyd erfolgt formal unter vollständiger Decarboxylierung des Anisoylrestes, während bei Benzoyl-[p-nitro-benzoyl]-peroxyd andererseits nur p-Nitrobenzoessäure-phenylester gebildet wird. Diesem entgegengesetzten, ausgeprägten Substituenteneinfluss von Nitro- und Methoxyfunktion im Diacylperoxyd wird nur ein polarer Mechanismus gerecht. Die verschiedenen mechanistischen Möglichkeiten seien im folgenden diskutiert.

B. Intramolekulare nucleophile Substitution



Der Carbonylsauerstoff greift hier nucleophil am aromatischen Kern an; eine Nitrogruppe sollte die im Übergangszustand der Reaktion auftretende negative Ladung stabilisieren. Umgekehrt würden elektronenliefernde Substituenten (z.B. CH_3O - und CH_3 -) die Bildung der Zwischenstufe (und somit des Übergangszustandes) erschweren.

Die experimentellen Befunde zeigen genau das Gegenteil. Führt man in einen der beiden Benzolkerne eine CH_3O -Gruppe ein, so erscheint diese ausschliesslich in der Phenolfunktion des Esters, während eine NO_2 -Gruppe in der Säurekomponente des Phenolesters verbleibt. Diese Art des Substituenteneinflusses spricht vielmehr für eine elektrophile aromatische Substitution.

C. Intramolekulare elektrophile Substitution

1. Zur Existenzfähigkeit von O-Kationen

Aktives Agens einer solchen elektrophilen Substitution müsste formal das Acyloxy-kation sein, das neben dem Carboxylat-anion aus der OO-Heterolyse hervorgehen könnte.



O-Kationen wurden mehrmals als Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen postuliert. So formulierten R. CRIEGEE und R. KASPAR [Lit. 45] die Umlagerung von 9-Dekalyl-perbenzoat in 1-Benzoyloxy-1.6-epoxy-cyclodekan über die Heterolyse zu einem O-Kation. Neuere Arbeiten machen das Auftreten eines freien O-Kations als Zwischenstufe unwahrscheinlich [Lit. 17, 46, 47]; vielfach lassen sich die in ihrem Charakter eindeutig polaren Reaktionen über ein unsymmetrisches Ionenpaar [Lit. 17], bzw. im Grenzfall nach einem Synchronprozess mit viergliedrigem Übergangszustand [Lit. 18] formulieren.

Bei der BAEYER-VILLIGER-Oxydation [Lit. 48] folgt einer raschen und reversiblen Addition der Persäure an das Keton die RG-bestimmende Umlagerung, bei der durch synchrone Bin-

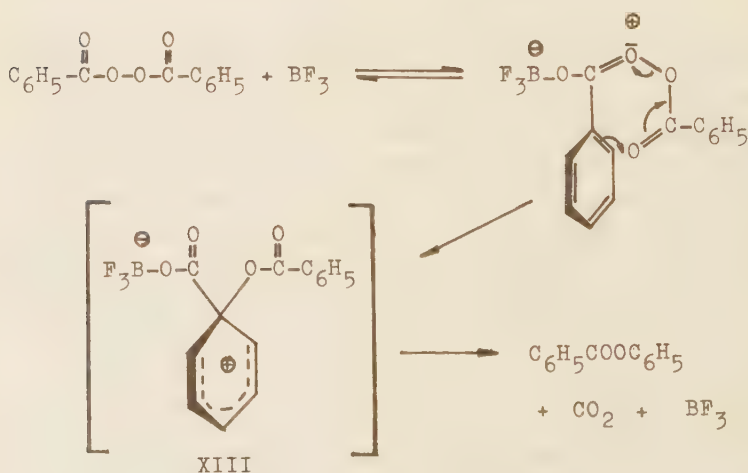
dungslösung und -schliessung das Auftreten eines O-Kations vermieden wird.

Auch bei der "LEFFLER-Umlagerung" des p-Methoxy-p'-nitro-dibenzoylperoxyds tritt das Anisoyloxy-Kation nicht frei auf, obwohl dieses über Stabilisierungsmöglichkeiten verfügt [Lit. 16]. Sehr wahrscheinlich erträgt der Sauerstoff das Elektronensextett, verbunden mit positiver Ladung, energetisch schwerer als der Kohlenstoff. Eine Synchron-Umlagerung ist daher für diese Heterolysen wahrscheinlicher als ein Zweistufenmechanismus.

Neuerdings wird das Acyloxy-Kation für den Cu(II)-katalysierten Zerfall von Diacylperoxyden zu Säure und ω -Olefin postuliert [Lit. 49]. Falls ein solches jedoch überhaupt auftritt, entsteht es an der Oberfläche des Katalysators, tritt also nicht frei auf.

2. Substitution über 6-gliedrigen cyclischen Übergangszustand

Ein Reaktionsweg, der der BF_3 -Katalyse Rechnung trägt und freie Acyloxy-Kationen als Zwischenstufen vermeidet, ist folgender:



In einer Gleichgewichtsreaktion wird zunächst das BF_3 -Addukt des Diacylperoxyds gebildet, dessen freie Carbonylgruppe sodann im Zuge einer cyclischen Elektronenverschiebung den aromatischen Kern elektrophil angreift. Die Zwischenstufe, deren Bildung über einen cyclischen Übergangszustand erfolgt, stabilisiert sich dann unter CO_2 -Abgabe und Rückbildung des aromatischen Systems. Zum besseren Verständnis der weiteren Diskussion sei darauf hingewiesen, dass jeweils der Benzolkern, an dessen $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe die BF_3 -Anlagerung erfolgt, zum Phenolrest des Esters wird.

Der elektrophile Angriff kann aber auch vom Sauerstoff der Perbindung ausgehen. Allerdings ist diese Alternative wegen des 4-gliedrigen Übergangszustandes energetisch ungünstiger als der oben formulierte Verlauf mit Abrollen über einen 6-gliedrigen Ring.

Die Annahme einer intramolekularen elektrophilen Substitution lässt die BF_3 -Katalyse klar erkennen. Der vom BF_3 ausgehende Elektronen-sog erhöht die elektrophile Aktivität des Carbonylsauerstoffes in der intramolekularen Substitution. Die Anlagerung der BF_3 -Molekel erfolgt dabei bevorzugt am basischeren Carbonylsauerstoff.

Da im Übergangszustand bzw. der Zwischenstufe der spätere Phenolkern zum Träger positiver Ladung wird, ist es verständlich, dass eine Methoxy- oder Methylgruppe den Angriff an diesem Kern wesentlich erleichtern. Die ausschliessliche Bildung von o- bzw. p-Methoxyphenyl-benzoat und o-Kresylbenzoat sowie die bevorzugte Bildung von p-Kresyl-benzoat (89 %) aus den zugrundeliegenden unsymmetrischen Diacylperoxyden findet somit eine zwanglose Erklärung. Ebenso lassen sich die alleinige Bildung von o- bzw. p-Nitrobenzoesäure-phenylester mit der starken Erschwerung der elektrophilen Substitution durch eine Nitrogruppe und der geringen Nucleophililität des Nitrobenzoyl-Sauerstoffes (geringe Affinität gegenüber BF_3 !) erklären; hier kommt es daher zu einem Angriff des unsubstituierten Phenylkerns.

Auffallend ist das Verhalten der o-substituierten Peroxyde.

Während Benzoyl-[p-toluy]l-peroxyd die beiden Ester im Verhältnis 89 : 11 zugunsten von p-Kresyl-benzoat und Benzoyl-[p-chlor-benzoyl]-peroxyd ein 50 : 50-Isomerengemisch liefert, werden o-Kresyl-benzoat und o-Chlorphenyl-benzoat ausschliesslich gebildet. Diese Abweichungen lassen sich nicht mehr durch unterschiedliche elektronische Effekte erklären. Es scheint sich hier vielmehr um einen sterischen Einfluss des sperrigen o-Substituenten zu handeln. Bei Ausbildung des Übergangszustandes geht die Resonanzbeziehung der Carbonylgruppe mit dem aromatischen Kern durch Torsion mehr oder minder verloren. Ein sperriger o-Substituent dreht die Carbonylgruppe bereits im Grundzustand aus der Kernebene heraus. Schon hier ist also die räumliche Anordnung des Übergangszustandes vorgebildet. Dieser Entropie- und Energiefaktor hat einen bevorzugten Angriff am o-substituierten Kern zur Folge.

Bei Benzoyl-[o-toluy]l-peroxyd fordern sowohl der elektronische als auch der sterische Effekt die Bildung von o-Kresyl-benzoat, das auch ausschliesslich entsteht. Das alleinige Auftreten von o-Chlorphenyl-benzoat lehrt, dass der elektronische Einfluss vom "Ortho-Effekt" überspielt wird. Im Falle des o-Nitrobenzoyl-benzoyl-peroxyds verlangt der sterische Effekt die Bildung von o-Nitrophenyl-benzoat, die aber elektronisch stark erschwert, wenn nicht gar verboten ist. Die Folge sind lange Reaktionsdauer (35 Stdn.), starke Verharzung und damit geringe Ausbeute (nur 10 %). Als einziges Neutralprodukt wurde o-Nitrobenzoesäure-phenylester isoliert.

Problematisch ist indes das Isomerenverhältnis der aus Benzoyl-[p-chlor-benzoyl]-peroxyd und Benzoyl-[p-brombenzoyl]-peroxyd gebildeten Ester:

p-Chlorphenyl-benzoat : p-Chlorbenzoesäure-phenylester = 50:50
p-Bromphenyl-benzoat : p-Brombenzoesäure-phenylester = 54:46

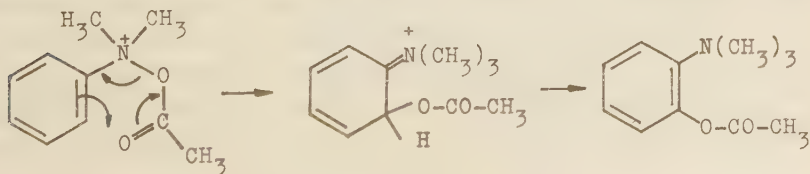
Man sollte erwarten, dass diese Substituenten infolge ihres Resonanzeffekt überspielenden elektronenanziehenden induktiven Effekts die Bildung von Halogenphenyl-estern erschwe-

ren. In gleicher Richtung sollte sich auch die Erleichterung der BF_3 -Addition durch die höhere Nucleophilität des Benzoylsauerstoffs auswirken. Die gefundenen Isomerenverhältnisse sind mit dem postulierten Mechanismus unvereinbar; bei p-Cl und p-Br als Substituenten scheint die Parallelität zur elektrophilen aromatischen Substitution zu versagen. Offensichtlich sind zwei entgegengerichtete Effekte wirksam, die sich nun kompensieren bzw. sogar überspielen.

Eine weitere Schwäche des obigen Mechanismus liegt darin, dass die Ausbildung des Übergangszustandes eine Verdrillung der Peroxydbindung, deren Liganden normalerweise in zwei senkrecht aufeinanderstehenden Ebenen liegen, erfordert. Die auftretende Torsionsspannung macht den Übergangszustand energiereicher. Das Wesen der BF_3 -Katalyse wurde im "Sog" auf die Elektronen der O-O-Bindung gesehen. Es erhebt sich die Frage, wie weit durch die BF_3 -Addition an die benachbarte CO-Gruppe nicht auch der nucleophile Charakter des Phenylkerns herabgesetzt wird.

Die Tatsache, dass der Carbonylsauerstoff hier elektrophil reagiert, während die Carbonylgruppe gewöhnlich nucleophilen Additionen offensteht, ist sicherlich überraschend, könnte aber durch die BF_3 -Katalyse bedingt sein. Eine ähnliche Polarisation der Carbonylgruppe im Umkehrsinne beobachteten H. BILTZ und H. PAETZOLD [Lit. 50] bei der Reaktion von o-Chinonen mit Diazoalkanen zu cyclischen Methylenäthern.

Direkte Analogien zum in diesem Kapitel diskutierten Mechanismus bestehen nicht; er weist jedoch eine gewisse Ähnlichkeit mit der von R. HUISGEN und Mitarbeitern [Lit. 51] für die "Phenol-Umlagerung" bei der Acylierung von N,N-Dimethyl-arylaminoxyden in Analogie zur CLAISEN-Umlagerung postulierten cyclischen Elektronenverschiebung auf.



^{18}O -Versuche [Lit. 11] sprechen für ein Ionenpaar mit dem potentiellen Acetoxy-Kation; die elektrophile Substitution des aromatischen Amins ist hier durchaus verständlich. Überträgt man diese Befunde auf den auf S. 36 postulierten Mechanismus, so muss man eine elektrophile Substitution des potentiellen Benzoat-anions (an BF_3 gebunden) durch das potentielle Benzoxyl-Kation annehmen, eine wenig attraktive Hypothese. Man ist eher geneigt anzunehmen, dass das potentielle Benzoxyl-Kation einer Sextett-Umlagerung unterliegt (s. unten).

Der Mechanismus von S. 36 weist allerdings eine direkte Analogie zu dem von P.D. BARTLETT und J.E. LEFFLER (s.S. 13) und kürzlich von H. HART und D.P. WYMAN (s.S. 22) vorgeschlagenen cyclischen Mechanismus für die thermische Esterbildung aus aliphatischen Diacylperoxyden auf. Der einzige Unterschied besteht darin, dass im letzteren Fall das Energieprofil nur einen einzigen Aktivierungsberg aufweist, also keine Zwischenstufe auftritt.

Die Ergebnisse mit gemischten Benzoylperoxyden, deren zweiter Acylrest ein "normaler" aliphatischer ist, lehren, dass die intramolekulare aromatische Substitution leichter stattfindet als die aliphatische. Die ausschliessliche Bildung des Benzyl-benzoats aus Phenylacetyl-benzoyl-peroxyd befindet sich mit der hohen Bereitschaft des Benzylkohlenstoffes, bimolekulare Substitutionen einzugehen, im Einklang. Weniger einleuchtend ist dagegen die Bildung der beiden isomeren Ester aus Hydrocinnamoyl-benzoyl-peroxyd.

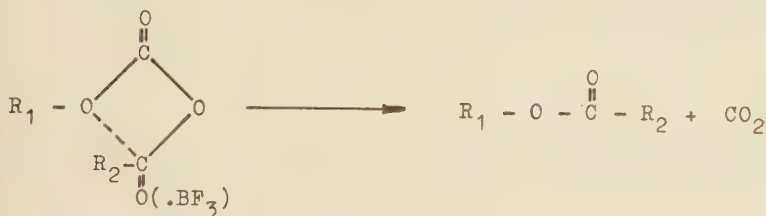
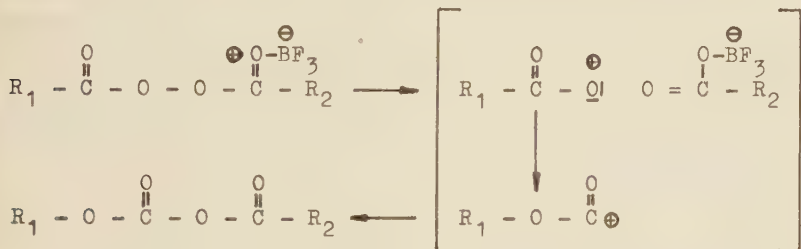
3. Substitution über 3-gliedrigen cyclischen Übergangszustand (LEFFLER-Umlagerung)

Ein weiterer Deutungsversuch unserer experimentellen Ergebnisse basiert auf der von LEFFLER gefundenen Umlagerung des p-Methoxy-p'-nitro-dibenzoylperoxyds (s.S. 14). Die Addition von BF_3 an ein Diacylperoxyd sollte wie die unsymmetrische Substitution beim LEFFLER-Körper die Heterolyse der Peroxydbindung fördern. Man kann daher eine analoge Umlagerung zu einem instabilen Acylcarbonat postulieren, das unter

der Einwirkung von BF_3 decarboxyliert und den Ester liefert.

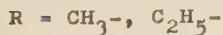
Dieser letzte Schritt ist experimentell gesichert. Es ist uns gelungen, das von T.B. WINDHOLZ [Lit. 22] als instabil beschriebene Benzoyl-phenylcarbonat rein darzustellen. Unter den Bedingungen des BF_3 -katalysierten DBP-Zerfalls (3 Stdn. bei -5 bis -10° ; 1 Std. auf Raumtemp.) lieferte es 91 - 92 % d. Th. Phenylbenzoat.

Es ergibt sich somit folgendes vereinfachte Reaktionsschema:



Nach D.B. DENNEY (S. 14) erfolgt die Heterolyse der O-O-Bindung vermutlich gleichzeitig mit der Wanderung des Restes R_1 . Da das Anion ebenfalls nicht frei auftritt, muss sich die Reaktion innerhalb eines Ionenpaares vollziehen.

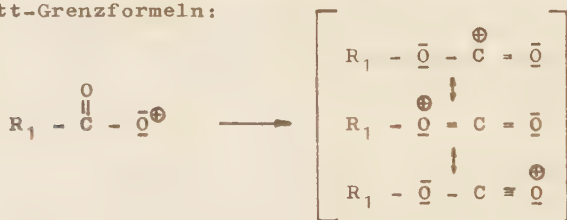
Dieser Mechanismus erhielt in jüngster Zeit eine Stütze durch die Beobachtung von G.A. RASUWAJEV und Mitarbeitern [Lit. 113], dass sich Acyl-sulfonyl-peroxyde thermisch zu Sulfonyl-carbonaten zu isomerisieren vermögen; die Reaktion wird durch Sulfonsäure und LEWIS-Säuren katalysiert.



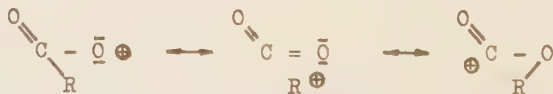
Die mechanistische Formulierung entspricht der obigen.

Der Mechanismus der Decarboxylierung der Acylcarbonate ist noch nicht geklärt (s.S. 16), vor allem hinsichtlich der Frage, ob ihm eine Alkyl- oder eine Acylwanderung zugrundeliegt; die obige Formulierung ist daher willkürlich. Sie ist jedoch imstande, die BF_3 -Katalyse am einleuchtendsten zu erklären, nämlich durch BF_3 -Addition an die Carboxyl-CO-Gruppe.

Entscheidend für das Isomerenverhältnis beim Zerfall eines unsymmetrischen Peroxyds sollte auch hier die relative Wanderungsneigung der Reste R_1 und R_2 sein. Aus dem sehr energiereichen (nicht freien!) Acyloxy-Kation mit einem Sextett am Sauerstoff entsteht dabei ein wesentlich energieärmeres, weil resonanzstabilisiertes Carboxonium-ion mit zwei Allokett-Grenzformeln:



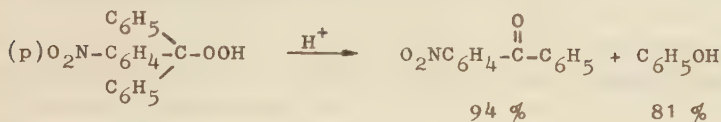
Der Übergangszustand der Wanderung von R liesse sich durch folgende Grenzstrukturen beschreiben:



Der wandernde Rest R muss also (wenigstens teilweise) eine positive Ladung beherbergen. Seine Fähigkeit hierzu wird den Reaktionsablauf bestimmen. Dieses Phänomen lässt also den gleichen Substituenteneinfluss erwarten wie der auf S. 36 diskutierte Mechanismus.

Für den säurekatalysierten Zerfall von Cumol-hydroperoxyd und verwandter Hydroperoxyde wird ebenfalls eine mit der Heterolyse der O-O-Bindung gleichzeitig erfolgende Phenylwanderung angenommen [Lit. 53]. Der Säurekatalysierte Zerfall von p-Nitro-triphenyl-methyl-hydroperoxyd erfolgt nach

P.D. BARTLETT und J.D. COTMAN [Lit. 54] unter ausschliesslicher Wanderung der Phenylgruppe.



Der Abbau von p-Methoxy-triphenyl-carbinol mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HClO}_4$, der vermutlich über das Hydroperoxyd als Zwischenstufe führt, liefert nach W. DILTNEY, F. QUINT und H. DIERICHS [Lit. 55] Benzophenon und p-Methoxyphenol.

Die ausschliessliche Bildung von Benzylbenzoat beim BF_3 -katalysierten Zerfall von Phenylacetyl-benzoyl-peroxyd findet ihre Erklärung in der Stabilität des Benzyl-Kations.

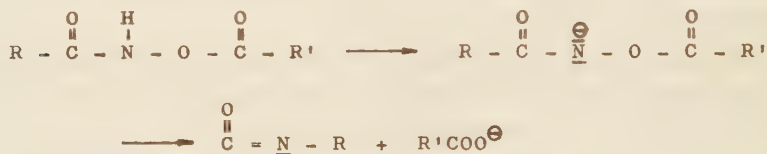
Dass Acetyl-, Chloracetyl- und Propionyl-benzoylperoxyd jeweils nur den entsprechenden Phenolester bildeten, ist angesichts der geringen Wanderungsneigung primärer Alkylgruppen (beruhend auf der geringen Stabilisierungsmöglichkeit einer positiven Ladung) verständlich. Eine Parallele hierzu bieten die Wanderungsverhältnisse bei der Umsetzung von Phenyl-alkyl-ketonen mit Pertrifluoressigsäure [Lit. 56]:

Tab. 10: Wanderungsverhältnisse bei der Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-R}$ mit $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$

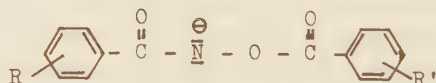
R in $\text{C}_6\text{H}_5\text{COR}$	Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten $\text{R/C}_6\text{H}_5$
CH_3	sehr klein
C_2H_5	7×10^{-2}
n-Propyl	7×10^{-2}
i-Propyl	1.9
Cyclohexyl	3.0
Cyclopentyl	1.1
Benzyl	1.3
Neopentyl	1.1×10^{-1}
t-Butyl	39
1-Apocamphyl	39

Tab. 10 lehrt einmal die hinsichtlich der Wanderungsfähigkeit grosse Überlegenheit von C_6H_5 gegenüber CH_3 und C_2H_5 , zum anderen, dass Benzyl sogar Phenyl übertrifft.

Eine weitere Analogie zum BF_3 -katalysierten Zerfall von Diacylperoxyden sollte in der LOSSEN-Umlagerung zu finden sein; auch hier wandert ein Rest von einer CO-Gruppe an ein elektronenarmes Zentrum. Die Isosterie der Diacylperoxyde mit den Salzen der Acylhydroxamsäuren unterstreicht die enge Verwandtschaft.



Nach W.B. RENFROW und C.R. HAUSER [Lit. 57] sowie R.D. BRIGHT und C.R. HAUSER [Lit. 58], die sich eingehend mit der Kinetik der Umlagerung von Dibenz-hydroxamaten des Typs



befassten, steigern elektronenliefernde Substituenten R die Reaktivität, während sie in R' die RG herabsetzen.

Die beim BF_3 -katalysierten Zerfall von Diacylperoxyden beobachteten starken "Ortho-Effekte" (s.S. 38) finden sich auch in den RG-Konstanten der LOSSEN-Umlagerung [Lit. 57, 58], der BECKMANN-Umlagerung [Lit. 59, 60] und des CURTIUS-Abbaus [Lit. 61] wieder. Zu ihrer Erklärung wird angenommen, dass die Wanderung des Arylrestes mit "quergestelltem" Kern erfolgt. Die durch einen sperrigen o-Substituenten hervorgerufene Mesomeriehemmung wirkt sich hier also genauso aus wie bei dem auf S. 36 diskutierten Mechanismus.

Auch die LEFFLER-Umlagerung enthält somit eine intramolekulare elektrophile Kernsubstitution. Der wesentliche Unterschied gegenüber dem auf S. 36 skizzierten Mechanismus be-

steht darin, dass sie hier nicht über einen 6- oder 4-glied-rigen, sondern über einen 3-gliedrigen Ring als Übergangszu-stand abrollt. Zwangsläufig ergeben sich daraus unterschied-liche Zwischenstufen, dort das Carboxylat-ion (XIII), hier das Acylcarbonat. Eine bedeutsame Folge sind aber unterschiedliche Angriffsorte des Borfluorids.

Man muss wohl annehmen, dass die Komplexbildung mit Bor-fluorid sich nebeneinander an allen basischen Zentren der Molekel vollzieht und dass die Addukte miteinander im Gleich-gewicht stehen. Beim Mechanismus von S. 36 erlitt das thermo-dynamisch begünstigte BF_3 -Addukt die intramolekulare Substi-tution. Der Substituenteneffekt auf Komplexbildung und irre-versible Reaktion ist also gleichgerichtet. Bei der LEFFLER-Umlagerung muss die LEWIS-Säure das spätere Carboxylat-anion stabilisieren. Nur die Komplexbildung des BF_3 am entfernteren Carbonyl erleichtert also die Umlagerung. Die Substituenten-einflüsse auf Assoziationskonstante des BF_3 und auf die Umla-gerung sind also hier einander entgegengerichtet.

Sowohl die Gleichgewichtskonstanten der BF_3 -Addition als auch die RG-Konstanten der Umlagerung lassen sich in ihrer Substituenten-Abhängigkeit mit der HAMMETT-Beziehung erfas-sen; beide zeigen negative ρ -Werte. Da sich nun BF_3 -Addition und Sextett-Umlagerung an verschiedenen Aroylresten vollzie-hen müssen (S. 40), operieren die Substituenteneffekte bezüg-lich der Brutto-RG gegeneinander. Die quantitative Beziehung für Aroyl-benzoyl-peroxyd lässt sich einfach ableiten:

P = Gesamtes Peroxyd

A_s = BF_3 -Addukt am Aroylrest

A_o = BF_3 -Addukt am Benzoylrest

P_f = nicht komplexgebundenes (freies) Peroxyd

B = BF_3

K_s = Gleichgewichtskonstante für BF_3 -Addition an Aroylrest

K_o = Gleichgewichtskonstante für BF_3 -Addition an Benzoyl-rest

k_s = RG-Konstante der Umlagerung des Aroylrestes

k_o = RG-Konstante der Umlagerung des Benzoylrestes

ρ_u = Reaktionskonstante der Umlagerung

ρ_B = Reaktionskonstante der BF_3 -Addition

Es gilt nun für die Gleichgewichtskonstanten:

$$K_s = \frac{A_s}{B \cdot P_f} ; \quad K_o = \frac{A_o}{B \cdot P_f}$$

$$P_f = P - A_s - A_o = \frac{A_s}{B \cdot K_s} = \frac{A_o}{B \cdot K_o}$$

Als Funktion von K_o , K_s , P und B dargestellt, ergibt sich für A_o :

$$A_o = BK_o(P - A_s - A_o) = BK_o(P - \frac{A_o K_s}{K_o} - A_o)$$

$$A_o/B = K_o P - A_o K_s - A_o K_o$$

$$A_o \left(\frac{1}{B} + K_s + K_o \right) = K_o P$$

$$A_o = \frac{K_o P}{\frac{1}{B} + K_s + K_o}$$

Für die Umlagerung der Aroylseite gilt:

$$RG_s = k_s \cdot A_o = k_s B P \frac{K_o}{1 + B(K_o + K_s)} ;$$

Da das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten nur noch Konstanten enthält, ist der Übergang von den Differentialen zu Differenzen bzw. dem Produktverhältnis Q erlaubt:

$$\frac{RG_s}{RG_o} = \frac{k_s \cdot K_o}{k_o \cdot K_s} = Q ;$$

$$\log Q = \log \frac{k_s}{k_o} - \log \frac{K_s}{K_o} = \sigma p_u - \sigma p_B$$

$$\log Q = \sigma(p_u - p_B) = \sigma p_{Ges}$$

Für den Mechanismus von S. 36 ergibt sich analog

$$\log Q = \sigma(\rho_u + \rho_b)$$

Jeder der beiden Mechanismen sollte also einer HAMMETT-Beziehung folgen. Die Diskrepanz bei Benzoyl-[p-chlor-benzoyl]- und Benzoyl-[p-brombenzoyl]-peroxyd ist im Rahmen beider Mechanismen gleich schmerzhaft. Die zwangsläufige Konsequenz ist folgende Alternative: Entweder wird der Gültigkeitsbereich der HAMMETT-Gleichung bei vorliegender Reaktion überschritten oder wir haben es mit einem Nebeneinander mehrerer Mechanismen (mindestens zwei) zu tun.

Zunächst sei die zweite Möglichkeit diskutiert. Um verschiedene Chemismen würde es sich schon handeln, wenn man Reaktionen mit 1 oder 2 Moläquivalenten BF_3 annimmt. Das ist insofern wenig wahrscheinlich, als das Wesen der Katalyse in einem einseitigen Elektronensog durch das Borfluorid gesehen wird. Selbstverständlich würden auch die Mechanismen von S. 36 und 40 der obigen Forderung nach einer Überlagerung zweier Reaktionswege genügen. Da die Substitution über den 6-gliedrigen Übergangszustand (S. 36) bei den p-Halogenbenzoyl-benzoyl-peroxyden ein Überwiegen der Phenolester verlangt, müsste die konkurrierende LEFFLER-Umlagerung entsprechend mehr Benzoesäure-ester liefern, um den gefundenen Isomerenverhältnissen gerecht zu werden; ρ_{ges} für den LEFFLER-Mechanismus müsste demnach positiv sein.

Ein positiver Wert für ρ_{ges} der LEFFLER-Umlagerung würde der Komplexbildung die ausschlaggebende Rolle zuordnen, d.h. das Produktverhältnis wäre in erster Linie durch das im Gleichgewicht bevorzugte BF_3 -Addukt bestimmt. Dem widerspricht aber LEFFLERS Feststellung (S. 12), dass im Falle von p-Methoxy-p'-nitro-dibenzoylperoxyd nur die Protonierung auf der weniger basischen Seite, nämlich an der p-Nitrobenzoylgruppe, zum Reaktionserfolg führt; von entscheidender Bedeutung ist also die Wanderungsfähigkeit.

Nachdem auch das Wirksamwerden mehrerer Mechanismen keine befriedigende Erklärung für die bei den p-Halogen-dibenzoyl-

peroxyden beobachteten Diskrepanzen bietet, muss die Gültigkeit der HAMMETT-Beziehung für den vorliegenden Fall angezweifelt werden.

Gegen den LEFFLER-Mechanismus spricht lediglich die fehlende Korrelation zur HAMMETT-Funktion. Möglicherweise werden durch diese jedoch nur die Verhältnisse in groben Zügen korrekt wiedergegeben. Das Glied, das die Umlagerungsgeschwindigkeiten der beiden isomeren BF_3 -Addukte beinhaltet,

$$\log \frac{k_s}{k_o} = \sigma \rho_u$$

ist nur dann streng gültig, wenn die RG-Konstanten k_s und k_o allein durch die Wanderungsfähigkeit des jeweiligen Restes bestimmt sind. In Wirklichkeit ist aber noch der Einfluss der austretenden Carboxylat-ionen, die ebenfalls verschieden substituiert sind, zu berücksichtigen; die obige Beziehung verliert damit ihre strenge Gültigkeit. Allerdings sollte dieser Effekt bei den p-Halogen-substituierten Peroxyden nach wie vor die Bildung von p-Halogenbenzoesäure-estern begünstigen.

Bei der bisherigen quantitativen Betrachtung wurde Borfluorid nur im Zusammenhang mit den Gleichgewichten der BF_3 -Addition gesehen. Der katalytische Effekt des Borfluorids, die Befähigung des Peroxyds zur Heterolyse, wurde stillschweigend als konstant vorausgesetzt. Unter dieser Bedingung sollten die Unterschiede in den Zerfallsgeschwindigkeiten der einzelnen BF_3 -Addukte durch die Natur der wandernden Gruppe und des austretenden Carboxylats bestimmt sein. Es erhebt sich nun aber die Frage, ob die Umlagerungsgeschwindigkeiten durch eine verschieden starke Beeinflussung der Perbindung durch den elektronensaugenden Katalysator nicht eine gewisse Modifizierung erfahren können. Gerade bei Substituenten wie p-Cl- und p-Br-, deren σ -Werte nicht sehr von H verschieden sind, könnte durch Effekte dieser Art leicht eine Nivellierung erfolgen.

Das vorliegende experimentelle Material und unsere heutigen theoretischen Erkenntnisse reichen jedoch für eine ernsthafte Diskussion dieses Problems nicht aus; ist doch nicht einmal der Substituenteneinfluss auf den radikalischen Peroxydzerfall hinreichend geklärt. Die obigen Anmerkungen sollen daher nur die mögliche Richtung aufzeigen, aus der eine Erklärung für das "anomale" Verhalten der p-Halogen-benzoyl-benzoyl-peroxyde zu erwarten ist.

Interessanterweise fanden W.v.E. DOERING und L. SPEERS [Lit. 52] bei der BAEYER-VILLIGER-Oxydation mit Peressigsäure eine ähnliche Anomalie: "In Abwesenheit von konz. Schwefelsäure reagierten p-Chlor- und p-Brom-benzophenon unerklärlicherweise etwas in der umgekehrten Weise"

Dass für das Produktverhältnis bei der BAEYER-VILLIGER-Reaktion nicht allein die durch elektronische Faktoren bestimmte Wanderungsneigung von Bedeutung ist, zeigen Versuche von M.F. HAWTHORNE und Mitarbeitern [Lit. 62] am Beispiel des Cyclohexyl-phenyl-ketons: Unter sonst identischen Bedingungen (in Äthylenchlorid bei 29.8°) erhielten sie mit

Peressigsäure	ca. 11 % Phenylwanderung
mit Pertrifluoressigsäure	ca. 22 % Phenylwanderung

S.L. FRIES und N. FARNHAM [Lit. 63] beobachteten in CHCl_3 bei 25° mit Perbenzoesäure 17 % Phenylwanderung.

Dass rein aliphatische Diacylperoxyde, z.B. Dilauroylperoxyd, mit vergleichbarer, wenn nicht sogar grösserer Geschwindigkeit als Dibenzoylperoxyd umgelagert werden, kann wohl (ebenso wie der gefundene "Ortho-Effekt") mit der im Grundzustand des DBP vorhandenen π -Koppelung, die bei der Umlagerung aufgehoben werden muss, erklärt werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

=====

I. Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien

=====

A. Reinigung der Lösungsmittel

Absolutes Methanol

Techn. Methanol wurde nach N. BJERRUM und L. ZECHMEISTER [Lit. 64] mittels Magnesium-methylat von Wasser befreit. Abweichend von der Literatur kamen 20 g Magnesiumspäne pro 1 l Methanol in Ansatz. Zur besseren Kontrolle der äusserst heftigen Reaktion versetzt man das Magnesium am besten nur mit einer kleinen Menge an Methanol, startet die Reaktion mit HgCl_2 und fügt das restliche Lösungsmittel nach Massgabe der Reaktionswärme in kleinen Anteilen zu.

Chloroform

Chloroform wurde über P_2O_5 getrocknet und fraktioniert. Die Rückstände der Peroxyddarstellung (siehe dort) lassen sich bequem regenerieren; Dazu wurden ca. 4 l der Rückstände mit je etwa 0.5 l 20-proz. Bisulfitlauge, 2 n Natronlauge, 2 n Salzsäure und Wasser in der genannten Reihenfolge je zweimal ausgeschüttelt.

Benzol und Toluol

Das für die Ausführung der quantitativen Versuche bestimmte Benzol und Toluol reinigten wir, indem wir es ca. 3 Stdn. mit einer grösseren Menge AlCl_3 unter Rückfluss kochten und anschliessend abdestillierten. Nach Ausschütteln mit 2 n NaOH und Wasser sowie Trocknen mit CaCl_2 wurde es über eine Kolonne destilliert und über Natriumdraht getrocknet.

Methylenchlorid

Gewöhnliches Methylenchlorid wurde über P_2O_5 fein-fraktioniert.

Thionylchlorid

Rohes Thionylchlorid destilliert man mit 10 Gewichtsprozenten Chinolin und kocht anschliessend mit $1/3$ seines Volumens Leinöl 2 Stdn. am Rückflusskühler. Das farblose Thionylchlorid ging bei $74 - 75^\circ$ über.

B. Darstellung der Carbonsäuren

1. o-Toluylsäure

Diese liess sich nach H.E. ZAUGG und R.T. RAPALA [Lit. 65] in einer Ausbeute von 59 % d.Th. erhalten. Schmp.: 102.5 - 103.5° (Lit.: 99 - 101°; 103.7° rein).

2. o-Methoxy-benzoesäure

Die Vorschriften von C. GRAEBE [Lit. 66] und F. MAUTHNER [Lit. 67] (Darstellung von Trimethylgallussäure) wurden kombiniert.

Zur kalten Lösung von 80 g (2 Mol) NaOH und 110 g (0.80 Mol) Salicylsäure in 500 ccm Wasser fügte man 67 ccm (89 g; 0.71 Mol) Dimethylsulfat hinzu und rührte 1 Std. Die Temperatur stieg dabei nicht über 30 - 35° (notfalls Wasserkühlung). Nach Zugabe von 67 ccm Dimethylsulfat wurde erneut 1/2 Std. gerührt. Zur Verseifung von etwa entstandenem Ester kochte man mit 60 g NaOH in 90 ccm Wasser weitere 2 Stdn. unter Rückfluss. Nach Abkühlung wurde mit Salzsäure (1 : 2) angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert (120 g).

Die Abtrennung von Salicylsäure erfolgte nach E. CATTELAIN [Lit. 68] mit Hilfe eines Puffergemisches:

Die Aufschlammung von 120 g Rohprodukt in 600 ccm Wasser versetzte man mit 33-proz. NaOH bis zur vollständigen Lösung und schwachen Alkalität. Nach Zugabe von 12 g Natriumacetat wurde mit Eisessig neutralisiert (geringer Überschuss, ca. 60 ccm), abgekühlt, abgesaugt und 2-mal mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Ausbeute: 73 g (60 % d. Th.). Schmp.: 100.5° (Lit.: 98.5°; 100 - 101°) [Lit. 69].

Ein 1 1/2-facher Ansatz ergab 132 g (73 % d. Th.); Schmp.: 101 - 102°.

3. Anissäure

Die Darstellung erfolgte wie bei o-Methoxy-benzoesäure beschrieben. Umkristallisation des Rohproduktes aus Methanol lieferte 106 - 117 g (88 - 97 % d.Th.); Schmp.: 182 - 183°

(Lit. 70: 184°). Eine Trennung von p-Hydroxybenzoesäure war nicht erforderlich.

C. Säurechloride

Die Carbonsäure (gewöhnlich 100 - 200 g) versetzte man mit einem Überschuss (Tab. 11) an reinem Thionylchlorid und erwärmte langsam auf die angegebene Temp. (Tab. 11) (Rückflusskühler mit CaCl_2 -Rohr). Das überschüssige SOCl_2 wurde i. Vak. abdestilliert, das rohe Säurechlorid i. Vak. rektifiziert.

Tab. 11: Darstellung von Säurechloriden mit Thionylchlorid

Säure	Mol- äquiv- SOCl_2	Temp. °C.	Zeit Std.	Sdp. °C / Torr	Ausb. %	Lit.
Anissäure	1.5	70	2	130-131/11	92	71,72
o-Methoxybenzoesäure	1.5	65	2	127.5-128.5/9	85	71
p-Toluylsäure	2	110	5 1/2	97.5-99.5/10	84	72,73
o-Toluylsäure	2	110	2	84.5-85/8	93	74
p-Chlorbenzoesäure	3	110	24	99-100/9	95	75
o-Chlorbenzoesäure	3	90	3	98-99.5/9	88	72
o-Nitrobenzoesäure ^{b)}	2	90	2 1/2	151-151.5/11	85	72
p-Brombenzoesäure	8	100	65	111-112/9 Schmp.: 40°	84	75,111
Hydrozimtsäure	1.3	70	2	111/12	98	76
Phenylelessigsäure	1.5	70	5	87-88/10	95	77
Pivalinsäure	1.5	70	2	102.5-103.5	90	78
Laurinsäure	1.3	70	1 1/2	142-142.5/13	90	79

b) Es empfiehlt sich, die Destillation vorzeitig abubrechen, da sich der Rückstand bei höherer Temp. explosionsartig zersetzen kann.

D. Ester

SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion [Lit. 80) des entsprechenden Phenols in alkalischer Lösung mit dem entsprechenden Säurechlorid. Die Reinigung der festen Ester erfolgte durch Umkristallisation aus Äthanol (96-proz. oder verd.). Die flüssigen Produkte wurden mit Äther extrahiert und 2-mal im Hochvakuum destilliert (s. Tab. 12).

Tab. 12: Esterdarstellung nach SCHOTTEN-BAUMANN in alkalischer Lösung

Ester	Ausb. ^{a)} %	Schmp. °C.	Lit. _C -Schmp. °C	Lit.
Anissäure-phenylester	62	74 - 75	75 - 76	81
p-Methoxy-phenylbenzoat	71	89 - 90	87	82
o-Methoxy-phenylbenzoat	74	61 - 62	58	83
p-Toluylsäure-phenylester	59	76.5-77	76	84
o-Toluylsäure-phenylester	43	Sdp. ₅ ·10 ⁻³ = 106	Sdp.=306	84
p-Chlorbenzoesäure-phenylester	73	104.5-105	107	85
p-Chlorphenylbenzoat	77	88 - 88.5	86	86
o-Chlorbenzoesäure-phenylester	46	39.5 - 40	37	87
o-Chlorphenylbenzoat	65	Sdp. ₅ ·10 ⁻³ = 103	Sdp.=314- 316	86
p-Nitrophenylbenzoat	73	143.5-144	142	88
Hydrozimtsäure-phenylester	80	Sdp. ₅ ·10 ⁻³ = 114.5-116 Schmp.=21 ⁰	Sdp. ₁₇ =195	89

a) nach mehrmaliger Umkristallisation bzw. Destillation

Eine Reihe von Estern bereitete ich durch Acylierung der Alkohole bzw. Phenole mit den Säurechloriden in Pyridin [Lit. 82]. Die Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Umlösen aus Äthanol, bzw. bei Flüssigkeiten durch Ätherextraktion und Destillation.

Tab. 13: Esterdarstellung durch Acylierung in Pyridin

Ester	Ausb. ^{a)} %	Schmp. C.	Lit.-Schmp. C.	Lit.
Phenylbenzoat	92	69.5-70.5	68	82
p-Toluylsäure- [p-kresyl]-ester	99	89.5-90	91-92	90
o-Methoxybenzoe- säure-phenylester	98	59.5-60	59	91
p-Nitrobenzoe- säure-phenylester	84	129 - 130	129	92
o-Nitrobenzoe- säure-phenylester	73	52.5-53	52	85
o-Nitrophenyl- benzoat	95	55 - 56	58	88
p-Nitrobenzoesäure- [p-nitrophenyl]-ester	72	159-159.5	159	93
p-Bromphenyl- benzoat	87	103.8-104.5	105-107	94
p-Brombenzoesäure- phenylester	83	120 - 121	117	95
p-Brombenzoesäure- [p-bromphenyl]-ester	79	114.5-115.5	-	-
β-Phenyläthyl- benzoat	99	Sdp. _{5.10} ⁻³ = 116-118	Sdp. ₁₂ ⁻ 182	96
Laurinsäure-n- undecylester	63	Sdp. _{0.005} = 165 Schmp. 34-35°	-	-
Phenylelessigsäure- ^{b)} phenylester	68	Schmp. 42-43° Sdp. _{0.01} ⁻ = 114°	42	97

a) nach einmaliger Umkristallisation bzw. Destillation

b) durch Ätherextraktion isoliert; Reinigung durch Dest. und Umkrist. aus Methanol.

Die in Tab. 14 aufgeführten Ester wurden durch ca. 24-stündiges Kochen einer benzolischen Lösung des Alkohols bzw. Phenols mit dem entsprechenden Säurechlorid erhalten. Das Rohdestillat wurde durch Kolonnendestillation gereinigt.

Tab. 14: Esterdarstellung durch Acylierung in Benzol

Ester	Ausb. ^{a)} %	Sdp./Torr	Lit.-Sdp.	Lit.
Methylbenzoat ^{b)}	84	76/10	77.3/10	98
Phenylacetat	88	75.5-76.1/10	196.7	99
Chloressigsäure-phenylester	88	113-113.5/10 Schmp. 42-43°	123-126/14 Schmp. 45°	100
Phenylpropionat ^{c)}	81	88/12	211	101
Benzylbenzoat	96	172.5-174/9	170-171/11	102

a) nach Destillation an einer Kolonne

b) Methanol als Lösungsmittel

c) aus Propionanhydrid

Benzoessäure-chlormethylester liess sich durch Kondensation von Paraformaldehyd mit Benzoylchlorid in Gegenwart von wasserfreiem ZnCl_2 [Lit. 103] darstellen. Durch Destillation an einer Kolonne wurde der reine Ester in 33 % d.Th. Ausbeute erhalten; Sdp.₁₀ = 107°.

E. Darstellung symmetrischer Diacylperoxyde

1. Bis-[p-nitro-benzoyl]-peroxyd

Das Peroxyd erhielt man nach C.C. PRICE und E. KREBS [Lit. 104] durch Umsetzung von Na_2O_2 in Wasser mit p-Nitrobenzoylchlorid in Toluol.

Ausbeute bei 4-fachem Ansatz: 97 g (73 % d.Th.). Schmp.: 157.5° (Zers.); Lit.: 156° (Zers.). Peroxyd-titer: 100 %.

2. Bis-[p-toluy]-peroxyd

Die Darstellung erfolgte wie bei Bis-[p-nitrobenzoyl]-peroxyd beschrieben. Die Umkristallisation erforderte 75 ccm Toluol auf 10 g Rohmaterial. Ausbeute bei 4-fachem Ansatz: 64 g (59 % d.Th.). Schmp.: 131° (Zers.); Lit. 15 b: $136 - 137^{\circ}$ (Zers.); Peroxyd-titer: 98.2 %.

3. Reinigung von Dibenzoylperoxyd

Trockenes, technisches DBP wurde durch 2-maliges Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther ($80 - 110^{\circ}$) bei Raumtemperatur gereinigt. Schmp.: 105° (Zers.). Peroxyd-titer: 99.1 %.

4. Reinigung von Dilauroylperoxyd

100 g techn. Produkt (EWM-Höllriegelskreuth) wurden aus 700 ccm Petroläther ($40 - 80^{\circ}$) bei 50° umkristallisiert (s. Fussnote S. 57). Schmp. $55.5 - 56^{\circ}$. Peroxyd-titer: 100 %.

F. Darstellung von 'Acyl-benzoyl-peroxyden

Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung einer wässrigen Natrium-perbenzoatlösung mit dem betreffenden Säurechlorid.

Die Herstellung der Natrium-perbenzoatlösung geschah im wesentlichen nach G. BRAUN [Lit. 105]: In eine auf -5° gekühlte Lösung von 10.4 g (0.45 Mol) Natrium in 200 ccm absol. Methanol wurde möglichst schnell (äusserst wichtig!) unter Rühren eine Lösung von 100 g (0.413 Mol) trockenem DBP in 400 ccm Chloroform eingetragen. Die Temperatur soll 0° nicht übersteigen. Anschliessend rührte man noch 5 Min., überführte in einen Scheidetrichter, der 500 ccm Wasser mit Eisstückchen enthielt, und spülte mit weiteren 500 ccm Eiswasser nach. Die abgetrennte wässrige Lösung wurde rasch durch eine Nutsche gesaugt und anschliessend 2-mal mit je 200 ccm Chloroform extrahiert.

Aus der CHCl_3 -Lösung wurden 5 ml Proben zur Titration entnommen und mit 100 ccm Wasser versetzt; nach Zugabe von ca. 1 g KJ säuerte man mit 20 ccm 2n H_2SO_4 an und titrierte mit n/10 Thiosulfatlösung gegen Stärke.

Die Ausbeuten an Natrium-perbenzoat belaufen sich unter optimalen Bedingungen auf 85 - 90 % d.Th. (techn. DBP als rein angenommen!).

Zur frischbereiteten Perbenzoatlösung liess man bei 0° eine 20-proz. Acetonlösung des Säurechlorids (0,94 - 0,95 Moläquiv.) langsam in die Perbenzoatlösung eintropfen. Nach 2 Stdn. Rühren wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt, in kalter 2n Sodalösung aufgeschlämmt, erneut abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. Die Reinigung wird bei den einzelnen Verbindungen beschrieben. ^{x)}

1. Benzoyl-[p-chlor-benzoyl]-peroxyd [Lit. 43]

Rohausbeute (bezogen auf eingesetztes Säurechlorid): 96 % d.Th. Umkristallisation aus Alkohol (190 ccm auf 19 g Rohprodukt) bei 50° ergab eine Reinausbeute von 64 % d.Th. mit Schmp. 82 - 82,5° (Lit.: 85°) und Peroxyd-titer 98.1 %.

2. Benzoyl-[p-toluyl]-peroxyd

Rohausbeute: 67 - 70 % d.Th. Die Umkristallisation erfolgte aus Äthanol (42 ccm auf 10 g Rohprodukt) bei 60° (75 % Wiedergewinnung). Das farblose, kristalline Produkt schmolz bei 90.5° (Zers.). Peroxyd-titer: 100 %.

3. Benzoyl-[o-chlor-benzoyl]-peroxyd [Lit. 39]

Ausbeute: 45.3 g roh (57 % d.Th.); nach Umkristallisation aus 225 ccm Äthanol bei 50°: 35.6 g (45 % d.Th.). Nach erneutem Umlösen aus Äthanol zeigte das Produkt einen Schmp. von 55 - 56°; Peroxyd-titer: 100 %. Lit.-Schmp.: 49 - 50°.

x) Falls man die Umkristallisation in der Wärme vornahm, wurde die erforderliche Lösungsmittelmenge auf dem Dampfbad auf die angegebene Temperatur gebracht, das Peroxyd rasch unter Rühren gelöst, die Lösung durch eine Dampfntusche gesaugt und sofort in eine Eiskochsalzmischung gebracht.

4. Benzoyl-[p-nitro-benzoyl]-peroxyd [Lit. 43]

Rohausbeute: 84 % d.Th. Die Umkristallisation von 100 g Rohprodukt aus 1,5 l absol. Äthanol + 50 ccm CHCl_3 bei 60° ergab 53 g des reinen Peroxyds vom Schmp. $108,5^\circ$ (Zers.). (Lit.: $113 - 115^\circ$); Peroxyd-titer: 100 %.

5. Benzoyl-[o-nitro-benzoyl]-peroxyd

Rohausbeute: 73 % d. Th. Umkristallisieren aus Benzol-Alkohol (1 : 9) (230 ccm auf 20 g Rohprodukt) bei 60° führte zu 67 % Wiedergewinnung. Schmp. der farblosen Kristalle: 107° (Zers.); Peroxyd-titer: 100 %.

6. Benzoyl-[p-brom-benzoyl]-peroxyd

Rohausbeute: 97 % d. Th. Umkristallisation durch Lösen in absolutem Äthanol (130 ccm pro 10 g Rohprodukt) bei 65° und Abkühlen auf -40° ergab ein farbloses, kristallines Pulver (71 % Wiedergewinnung) vom Schmp. $94,5 - 95^\circ$ (Zers.); Peroxyd-titer: 97,3 %. Nach erneutem Umlösen aus 96-proz. Äthanol (20 ccm pro 1 g) bei 55° (80 % Wiedergewinnung) Schmp.: $95 - 95,5^\circ$; Peroxyd-titer: 97,5 %.

7. Hydrocinnamoyl-benzoyl-peroxyd [Lit. 39]

89 g Rohprodukt (65 % d. Th.) ergaben beim Umlösen aus 670 ccm Petroläther ($80 - 110^\circ$) bei 55° 70 g (79 % Wiedergewinnung) reines Peroxyd vom Schmp. $46,5 - 47,5^\circ$ (Lit.: 46°); Peroxyd-titer: 98,8 %.

8. Anisoyl-benzoyl-peroxyd

Die von H. WIELAND und G. RASUWAJEW [Lit. 43] beschriebene Darstellung (wässriges Natrium-perbenzoat + Säurechlorid in Aceton) bereitete Schwierigkeiten: Das Rohprodukt war klebrig und löste sich schlecht in CHCl_3 , obwohl als gut löslich beschrieben; Reinigungsoperationen waren wenig erfolgreich. Es erwies sich als zweckmässig, zweiphasig zu arbeiten.

Zu einer eisgekühlten Natrium-perbenzoatlösung wurde eine 16,5-proz. CHCl_3 -Lösung von Anissäurechlorid (ca. 5-proz. Unterschuss) zugefügt und 2 Stdn. heftig gerührt. Die CHCl_3 -Schicht wurde zweimal mit kalter 10-proz. Sodalösung und zwei-

mal mit Wasser gewaschen. Nach Entfernung eines Teiles des Lösungsmittels liess sich das Peroxyd durch Einrühren von Petroläther (80 - 110°) ausfällen. Die erneute Umfällung aus CHCl_3 /Petroläther ergab das Peroxyd in einer Ausbeute von 72 % d.Th. mit einem Schmp. von 70.5 - 71.5°; Peroxyd-titer: 99.2 %.

9. Benzoyl-[o-methoxy-benzoyl]-peroxyd

Die Herstellung der unter 9. und 10. beschriebenen Peroxyde nach S. 56 gelang trotz verschiedener Abänderungen (Toluol statt Aceton, Zutropfen der Perbenzoatlösung) nicht. Die Synthese mit vertauschten Komponenten war hier erfolgreich.

Die Darstellung von Bis-[o-methoxy-benzoyl]-peroxyd folgte der Methode von C.C. PRICE und E. KREBS (Lit. 104); anstelle von Toluol wurde Aceton verwendet. Das rohe Peroxyd wurde in 45 - 50 % Ausbeute isoliert und schmolz bei 80.5 - 81.5° (Zers.). Auf eine Reinigung wurde verzichtet.

Wie auf S. 56 bereitete man daraus eine wässrige o-Methoxyperbenzoat-lösung (Ausbeute: 69 - 71 % d. Th.). Auch die Benzoylierung erfolgte wie auf S. 57 beschrieben. Das zu 75 % erhaltene Rohprodukt wurde in Chloroform gelöst und durch Einrühren von Petroläther ausgefällt. (Wiedergewinnung: 88 %). Schmp.: 49 - 50°; Peroxyd-titer: 99.5 %.

10. Benzoyl-[o-toluy]l]-peroxyd

Bis-[o-toluy]l]-peroxyd [Lit. 106]: 75 % d. Th. Rohausbeute; Rohschmp.: 51 - 53° (Lit.: 60°).

Die Methylatspaltung vollzog sich mit 89 - 91 % d. Th.; die wie oben vorgenommene Umsetzung mit Benzoylchlorid lieferte 70 % d. Th. Rohprodukt. Die Umkristallisation aus 85-proz. Äthanol (180 ccm auf 20 g Rohprodukt) ergab farbl. Kristalle (85 % Wiedergewinnung) vom Schmp.: 35.5 - 36.5° und einem Peroxyd-titer von 99.9 %.

11. Acetyl-benzoyl-peroxyd

Die Darstellung folgte einer von A.v.BAEYER und V.VILLIGER [Lit. 112] angegebenen Bildungsweise: Feste Perbenzoesäure [Lit. 105] wurde mit 2 Moläquiv. Acetanhydrid 5.5 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt, sodann überschüssiges Anhydrid unter Kühlung mit Eis/Kochsalz durch Zutropfen von 2n NaOH hydrolysiert; das Peroxyd fiel dabei in gelblichen Kristallen aus. Rohausbeute nach Trocknen über P_2O_5 : 90 % d.Th.

Das nach 2-maligem Umlösen aus Petroläther ($40 - 80^\circ$) (170 ml auf 10 g Rohprodukt) bei 55° erhaltene Produkt (64 % Wiedergewinnung) schmolz bei $40 - 40.5^\circ$ (Lit.: $38 - 39^\circ$); Peroxyd-titer: 99.4 %.

12. Propionyl-benzoyl-peroxyd

Dieses Peroxyd wurde in Analogie zu Acetyl-benzoyl-peroxyd durch 24-stdg. Schütteln von Perbenzoesäure mit Propionsäureanhydrid dargestellt. Die Hydrolyse lieferte ein gelbes Öl, das durch 2-malige Extraktion mit $CHCl_3$ isoliert wurde. Nach je 2-maligem Waschen mit 10-proz. Sodalösung und Wasser trocknete man die $CHCl_3$ -Lösung über Na_2SO_4 . Die Entfernung des $CHCl_3$ i. Vak. bei 20° ergab das Peroxyd in 87 % d.Th. als gelbliches Öl.

Zur Reinigung wurde in Petroläther ($40 - 60^\circ$) gelöst (250 ccm für 34 g), im Trockeneisbad kristallisiert und mittels Tauchnutsche abgesaugt. Bei Raumtemperatur verflüssigte sich das reine Peroxyd wieder zu einer gelblichen, stechend riechenden Flüssigkeit, die sich im Hochvakuum bei 20° von noch anhaftendem Petroläther befreien liess (Wiedergewinnung nach 2-maliger Reinigung: 64 %); Peroxyd-titer: 98.9 %.

13. Chloracetyl-benzoyl-peroxyd

Einer auf 0° gekühlten Lösung von 55.2 g (0.40 Mol) fester Benzopersäure und 67.8 g (0.60 Mol) Chloracetylchlorid in 350 ccm $CHCl_3$ wurden im Laufe von 1 Std. 42.4 g (0.40 Mol) trockenes Natriumcarbonat portionsweise zugefügt; anschließend rührte man noch 1.5 Stdn. Nach Hydrolyse mit 10-proz. Sodalösung unter Eiskühlung wurde die $CHCl_3$ -Schicht nochmals

mit Sodalösung extrahiert, gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Abziehen des Chloroforms i. Vak. bei 20° hinterliess 74.6 g (87 % d. Th.) rohes Peroxyd.

Zweimaliges Umlösen aus Petroläther ($40 - 80^\circ$)/Chloroform (15 : 1) bei 50° (100 ccm pro 10 g Rohprodukt) lieferte farblose, glänzende Kristalle (64 % Wiedergewinnung) vom Schmp. $34.5 - 35.5^\circ$; Peroxyd-titer: 99.8 %.

14. Phenylacetyl-benzoyl-peroxyd [Lit. 107]

Dieses Peroxyd scheidet sich praktisch quantitativ ab, wenn man zu einer eisgekühlten wässrigen Natrium-perbenzoat-Lösung ein Äquival. Phenylacetylchlorid zufügt und 3 Stdn. kräftig rührt. Zur Darstellung der Natrium-perbenzoat-Lösung (S. 56) wurde nur die Hälfte der dort angegebenen Menge Eiswasser verwendet. Zur Entfernung von Säure wurde sodann mit eiskalter 10-proz. Sodalösung alkalisch gemacht und noch $1/2$ Std. gerührt. Wegen der hohen Zersetzlichkeit wurde das Peroxyd durch eine aussen mit Trockeneis gekühlte Nutsche abgesaugt, zuerst mit Wasser und dann mit tiefgekühltem Methanol gewaschen und über Trockeneis aufbewahrt.

Zur Reinigung des feuchten Rohprodukts lösten wir dieses unter Eiskühlung portionsweise in Petroläther ($40 - 60^\circ$) und brachten die über Na_2SO_4 getrockneten und filtrierten Lösungen bei -60° zur Kristallisation. Die Isolierung erfolgte mittels Tauchnutsche.

Das nach 2-maliger Reinigung erhaltene Peroxyd wurde im Hochvakuum bei -30° (5 Stdn.) von Petroläther befreit; Ausbeute: 51 % d. Th. (bezogen auf eingesetztes DBP), Schmp. $37 - 38^\circ$ (Zers.). Eine im Eisschrank aufbewahrte Probe hatte sich schon nach wenigen Tagen zersetzt. Für die weiteren Versuche wurde daher eine Lösung von ca. 32.8 g in 650 ccm trockenem, vorgekühltem Methylenchlorid hergestellt und in Trockeneis aufbewahrt.

Die Titration dieser Lösung zeigte eine 94.5-prozentige Reinheit des eingesetzten Peroxyds an.

15. Pivaloyl-benzoyl-peroxyd

Nach zahlreichen Fehlschlägen bei Temperaturen um 0 bis -10° gelang die Darstellung schliesslich bei tiefer Temperatur.

Zu 12.0 g (100 mMol) Pivaloylchlorid und 7.9 g (100 mMol) Pyridin in 30 ccm Aceton wurde bei ca. -60° eine Lösung von 13.8 g (100 mMol) fester Benzopersäure [Lit. 105] in 100 ccm Aceton unter Rühren innerhalb 1 $\frac{1}{4}$ Stdn. zugetropft und anschliessend noch 3 Stdn. gerührt. Nach Aufwärmen auf -20° wurde die Lösung auf 250 g Eis/Wasser gegossen, wobei sich das Peroxyd als gelbliches Öl abschied. Eine sofort isolierte Probe verpuffte schon nach 1 Min. heftig.

G. Bestimmung des Peroxydgehaltes

Die Methode von L. HORNER und E. JÜRGENS [Lit. 108] wurde folgendermassen modifiziert:

Die Lösung von ca. 100 mg des Peroxyds in 30 ccm reinem CHCl_3 versetzt man mit 30 ccm reinem Eisessig. Der Kolben wird für einige Minuten mit CO_2 gespült (Gummistopfen mit Einleitungsrohr und Kapillare!). Nach Zugabe von 1 ccm gesättigter KJ-Lösung führt man 15 Min. lang einen langsamen CO_2 -Strom über die Mischung; das Gefäss befindet sich dabei lichtgeschützt in einem Karton. Anschliessend wird mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit n/10 Thiosulfat gegen Stärke titriert.

Diese Methode versagte bei Dilauroylperoxyd, das sich in der Kälte nicht quantitativ umsetzt [Lit. 109]. Die Mischung wurde daher in einem mit CO_2 gespülten Schliff-Erlenmeyer mit Schliffstopfen, der mit einer feinen Kapillare versehen war, 15 Min. in einem Trockenschrank bei $55 - 60^{\circ}$ aufbewahrt.

Mit jedem Peroxyd wurden 3 bis 4 Parallelbestimmungen ausgeführt, deren Resultate innerhalb $\pm 0.3\%$ übereinstimmten. Im folgenden sei lediglich ein Beispiel aufgeführt:

Bis-[p-nitro-benzoyl]-peroxyd

Probe:	I'	II	III	IV
Einwaage (mg):	117.3	95.4	105.8	94.0
Verbrauch (ml):	7.08	5.74	6.39	5.66
Peroxyd-titer:	100.2 %	100.0 %	100.3 %	100.0 %

II. Quantitative IR-Spektroskopie

Aus den Spektren der reinen Komponenten wählt man spezifische und möglichst ungestörte Banden aus. Das Lösungsmittel darf im Messbereich nicht oder nur schwach absorbieren. Zweckmässig ist in jedem Fall eine Lösungsmittelkompensation im Vergleichsstrahlengang.

Nach Aufnahme der Spektren der Analysengemische wird jeweils für die einzelnen Banden das Verhältnis

$$\frac{\text{Abstand von Durchlässigkeit 0 bis Basislinie}}{\text{Abstand von Durchlässigkeit 0 bis Bandenspitze}} = \frac{I_0}{I}$$

bestimmt, dessen dekadischer Logarithmus die Extinktion E darstellt. Die Verwendung einer Basislinie erweist sich als notwendig, da aus verschiedenen Gründen, wie z.B. durch Streulicht, eine 100-proz. Durchlässigkeit kaum zu erreichen ist. Bei guter Ausbildung der Messbanden wird die Basislinie am besten an die beiderseitigen Bandenschultern angelegt, doch ist bei mehreren aufeinanderfolgenden Messbanden auch eine "Überbrückung" grösserer Bereiche durch eine gemeinsame Basislinie möglich.

Zur Auswertung der Spektren lassen sich mittels künstlicher Mischungen der reinen Isomeren Eichkurven aufstellen, bei denen in einem Diagramm die gefundenen Extinktionen gegen die jeweilige Einwaage in mg für die verschiedenen Isomeren aufgetragen werden. Um Störfaktoren auszuschalten, wurde versucht, die Zusammensetzung der künstlichen Gemische möglichst der der Produkte anzunähern.

Die zur Auswertung dienenden Banden der verschiedenen Komponenten, die Lösungsmittel und die Höhe der Einwaage pro

2 ml werden bei der Beschreibung der einzelnen Versuche angeführt.

Wenn das Spektrum die Anwesenheit eines Isomeren nicht eindeutig erkennen liess, wurde für dessen Konzentration eine obere Schwelle ermittelt. Das Produktspektrum wurde mit denen künstlicher Gemische, die zwar jeweils die gleiche Gesamtmenge, aber abnehmende Mengen an dem betreffenden Isomeren aufwiesen, verglichen. Die jeweiligen Fehlergrenzen sind bei den einzelnen Umsetzungen angeführt.

III. Umsetzung der Diacylperoxyde

A. Dibenzoylperoxyd in Gegenwart von Aluminiumchlorid

Zur Suspension von 2.90 g (21.7 mMol) AlCl_3 in 30 ccm Benzol (bzw. Toluol) tropfte man unter Rühren und Eiskühlung bei Feuchtigkeitsausschluss in 1 Stde. eine Lösung von 4.85 g (20.0 mMol) DBP in 35 ccm Benzol (bzw. Toluol); die Lösung färbte sich sofort unter Harzabscheidung schwarz. Nach mehrstdg. Rühren wurde das Eisbad entfernt. Nach 15 Stdn. war kaum noch Peroxyd nachweisbar. ^{x)}

Unter Eiskühlung wurde mit 100 ccm HCl (1 : 1) hydrolysiert; die abgeschiedenen dunkelgrünen Harze trennte man mit einer Glasfritte ab und isolierte die organische Phase. Den Frittenrückstand kochte man noch 2-mal mit je 100 ccm C_6H_6 (bei Ansatz in Toluol wurde dafür Methylenchlorid genommen) aus. Der Rückstand der organischen Phasen wurde 1/2 Std. mit 100 ccm Äther unter Rückfluss gekocht, filtriert und durch 3-malige Extraktion mit 10-proz. eiskalter Sodalösung, Waschen mit Wasser und nochmaliges Ausziehen der Sodalösung mit 100 ccm Äther in Säure- und Neutralfraktion getrennt.

Nach Trocknen über CaCl_2 wurde die Neutralfraktion vom

^{x)} Eine kleine Probe der Lösung wurde mit der gleichen Menge Eisessig versetzt, gesätt. KJ-Lösung zugefügt und kurz geschüttelt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde mit Stärke auf ausgeschiedenes Jod geprüft.

Äther befreit und im Hochvakuum in ein Schlangenrohr destilliert.

Die auf dem Dampfbad eingeeengten vereinigten Sodalösungen lieferten beim Ansäuern mit 2n HCl die Säure. Die Identifizierung erfolgte durch Schmp. und Vergleich der IR-Spektren.

Wenn nicht anders vermerkt, werden die Ausbeuten im folgenden in Mol-% angegeben; bei der Reduktion von Dibenzoylperoxyd entstehen somit 200 Mol-% Benzoesäure.

IR-Analyse: o-, m- und p-Kresylbenzoat sind, wenn überhaupt, mit weniger als 2.2 %, 2.2 % bzw. 3.6 % in der Neutralfraktion enthalten. Banden des Phenylbenzoats bei 9.97 μ und 10.95 μ . Lsm.: CCl₄. Mittlere Einwaage: 115 mg.

1. In Benzol

Versuch 1: Bei einer Badtemperatur von 108 - 119° (geringer Destillationsrückstand) gingen im Hochvak. 2.22 g eines blassgelben Destillats über, das bald erstarrte, aber etwas schmierig blieb und laut IR-Analyse zu 80.7 $\pm$ 0.9 % aus Phenylbenzoat bestand. 2.22 g Rohprodukt entsprechen somit 45 % Reinausbeute an Phenylbenzoat. 1.18 g Benzoesäure (9.66 mMol, 48 %) zeigen Schmp. 122 - 122.5°.

Versuch 2: Die Hochvak.-Destillation ergab bei 97 - 115° (Badtemp.) 1.93 g eines blassgelben, von etwas Öl durchsetzten Produkts (geringer Destillationsrückstand); IR-Analyse: 76.7 $\pm$ 0.1 % Phenylbenzoat. 1.93 g Rohprodukt enthalten somit 37 % Phenylbenzoat. Die Ausbeute an Benzoesäure betrug 1.46 g (12.0 mMol), 60 Mol-%; Schmp. 122 - 122.5°.

2. In Toluol

Versuch 1: 2.13 g blassgelbes, schmierig-kristallines Rohprodukt gingen bei 94 - 117° Badtemp./0.001 Torr über (viel Destillationsrückstand). Die IR-Analyse weist 61.0 $\pm$ 0.3 % Phenylbenzoat aus; hieraus errechnen sich 33 % Reinausbeute. Daneben wurden 1.75 g = 14.3 mMol = 72 Mol-% Benzoesäure vom Schmp. 122 - 122.5° erhalten.

Versuch 2 lieferte unter den gleichen Destillationsbedingungen 2.01 g Rohprodukt mit einem Phenylbenzoat-Gehalt von $66.8 \pm 0.5 \%$; dies entspricht 34 % reinem Phenylbenzoat. Die Ausbeute an Benzoessäure betrug 1.79 g (73 Mol-%); Schmp.: $122 - 122.5^\circ$.

B. Dibenzoylperoxyd und Borfluorid

Arbeitsmethode:

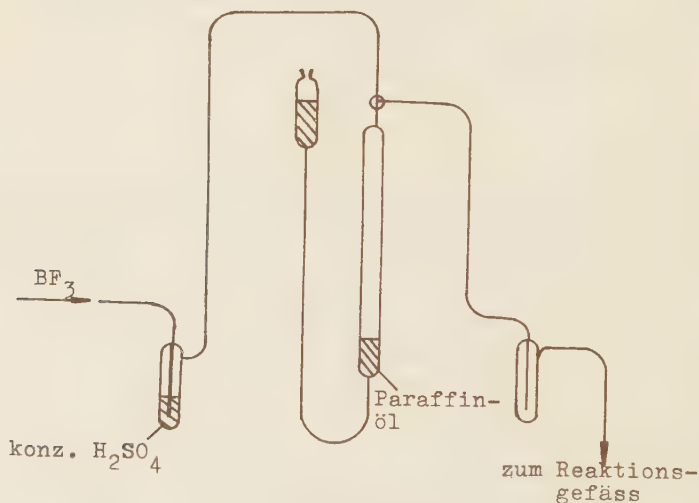


Abb. 1

Die in Abb. 1 gezeigte Anordnung, im wesentlichen aus einem mit Paraffinöl gefüllten Nitrometer bestehend, erlaubt es, auf eine Peroxydlösung BF_3 unter geringem Überdruck einwirken zu lassen. Das Schlauchmaterial aus PVC oder Polyäthylen zeigt sich gegenüber BF_3 wenigstens einige Zeit resistent. Zwischen BF_3 -Bombe und Gasometer war noch eine mit konz. H_2SO_4 gefüllte Waschflasche geschaltet. Eine leere Waschflasche zwischen Gasometer und Reaktionsgefäß verhindert ein Übertreten von Paraffinöl.

Die Umsetzungen selbst wurden in einem mit KPG-Rührer versehenen Dreihalskolben ausgeführt. Einen Tubus verband man mittels Schliffkern mit dem Gasometer, der andere trug einen Glasstopfen oder ein in die Lösung tauchendes Thermometer. Wegen des Überdrucks wurden alle beweglichen Teile mittels Hähchen und Drahtfedern gesichert.

Zu Beginn wurde das Reaktionsgefäß mit BF_3 aus der Bombe durchgespült, dann verschlossen und das Gasometer bei hochgestellter Niveaubirne gefüllt. Wegen der Verdünnung des BF_3 durch CO_2 , das durch die Niveaubirne entweicht, wurde von Zeit zu Zeit "gespült", was natürlich eine quantitative Erfassung des Borfluoridverbrauchs erschwerte.

Standardansatz:

Wenn nicht anders vermerkt, gelangten jeweils 5.0 g des betreffenden Peroxyds in 100 ccm Lösungsmittel zur Umsetzung. In Vorversuchen wurde mit der KJ/HOAc-Tüpfelprobe die Umsetzungsdauer ermittelt; die angegebenen Reaktionszeiten sind Durchschnittswerte. In vielen Fällen wurde die Umsetzung jedoch länger ausgedehnt ("Versuchsdauer"). Anschliessend destillierte man meist das Lösungsmittel ab, da beim Ausschüteln in Gegenwart von BF_3 Emulsionen auftraten. Der Rückstand wurde in 100 ccm Äther unter Rückflusssochen (1/2 Stde.) gelöst. Die Trennung in Säure- und Neutralfraktion erfolgte wie auf S. 64 beschrieben.

1. In Toluol

Die Lösungen färbten sich im Laufe der Zeit schwarz; dunkelgrünes Harz schied sich ab.

IR-Analyse: Kresylbenzoate liessen sich nicht nachweisen; Nachweisgrenze: o- 2.2 %; m- 2.2 %; p- 3.6 %. Die quantitative Bestimmung von Phenylbenzoat bediente sich der Banden bei 9.97μ und 10.95μ bei einer mittleren Einwaage von 115 mg/2 ccm; Lösungsmittel war CCl_4 . (Ergebnisse siehe umstehend).

Versuch	I	II	III	IV
mMol DBP	20.6	20.6	31.0 ^{a)}	31.0 ^{a)}
Temperatur	20°	20°	0°	0°
Reaktion beendet nach	200 Min.	200 Min.	5 Stdn.	5 Stdn.
Versuchsdauer Stdn.	4	4	5	5
Dest. bei 0.005 Torr (Badtemp.)	102-120°	103-115°	b)	b)
Menge (g)	3.0	3.0	5.58	5.47
Schmp.	65-68.5°	65-68.5°	68-70°	67-69°
Phenylbenzoat roh				
Misch-Schmp.	66.5-69°	67-69.5°	69-70.5°	-
IR-Reinheit %	93.0±1.9	89.6±1.4	b)	b)
Phenylbenzoat (rein)				
g	2.79	2.69	5.58	5.47
mMol	14.1	13.6	28.2	27.6
Mol-%	68	66	91	89
mg	610	710	455	270
Benzoesäure				
mMol	5.0	5.8	3.7	2.2
Mol-%	24	28	12	7
Schmp.	122-123°	122-122.5°	122-122.5°	122.5-123°

a) 7.5 g DBP in 150 ccm Toluol

b) Auf Grund des guten Schmp. erübrigten sich Destillation und IR-Bestimmung.

2. In Methylenchlorid oder Schwefelkohlenstoff

Während in Methylenchlorid nur eine leichte Verfärbung auftrat, schied sich in Schwefelkohlenstoff eine grössere Menge eines dunklen Harzes ab. Die IR-analytische Auswertung erfolgte wie S. 67 beschrieben.

Versuch	I	II	III	IV
mMol DBP	20.6 a)	20.6 a)	24.8 b)	24.8 c)
Lösungsmittel	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	CS ₂
Temperatur	20°	20°	-1°	0°
Reaktion beendet nach (Min.)	165-180	165-180	210	
Versuchsdauer Stdn.	4	3 1/2	3 1/2	10
Dest. bei 0.005 Torr (Badtemp.)	108-117°	103-118°	Sdp. 11° 155-160°	Sdp. 11° 155-160°
Menge (g)	3.72	3.73	4.02 f)	2.25 f)
Phenylbenzoat Schmp.	68.5-69.5°	68.5-69.5°	69.5-70.5°	68.5-70°
roh Misch-Schmp.	69-70°	69-69.8°	-	69.5-71°
IR-Reinheit %	97.8±1.2	98.1±1.1	-	-
Phenylbenzoat g	3.64	3.66	4.02	2.25
(rein) mMol	18.4	18.5	20.3	11.36
Mol-%	89	89	82	46
mg	23	27	220	1.04 g
Benzoesäure mMol	0.19	0.22	1.83	9.02
Mol-%	1	1	7	36
Schmp.	121.5- 122.5°	121.5- 122.5°	123°	-

a) Standardansatz (S. 66)

b) 6.0 g DBP in 200 ccm CH₂Cl₂

c) 6.0 g DBP in 230 ccm CS₂, BF₃ durchgeleitet

f) nach Umkristallisation aus Alkohol

C. Symmetrische Diacylperoxyde und Borfluorid

1. Bis-[p-nitro-benzoyl]-peroxyd

Eine Lösung von 3.0 g (9.03 mMol) des Peroxyds in 100 ccm Methylenchlorid wurde 19 Stdn. bei Raumtemp. mit BF_3 unter Druck behandelt; es trat geringe Verfärbung ein. Die Aufarbeitung ergab 3.06 g des eingesetzten Peroxyds zurück; Schmp. 155° (Zers.). Eine Probe des Ausgangsmaterials schmolz bei 158° (Zers.). In der Flamme verpuffte die Substanz. Auch nach 16-stdg. Behandlung von 3.0 g des Peroxyds in 200 ccm Benzol/Methylenchlorid (1 : 1) mit BF_3 bei Raumtemperatur wurden 2.88 g des Peroxyds zurückgewonnen; Schmp. 154° (Zers.).

2. Dilauroylperoxyd

5.0 g (12.5 mMol) Peroxyd wurden in 100 ccm Methylenchlorid bei Raumtemperatur ohne Verfärbung der Lösung, wie auf S. 66 beschrieben, umgesetzt. Nach 25 Min. war kein Peroxyd mehr nachweisbar; nach 1 Stde. wurde nach den Richtlinien von S. 67 aufgearbeitet; eine Extraktion evtl. vorhandener Säure musste wegen hartnäckiger Emulsionen unterbleiben. Bei $140 - 160^\circ$ (Badtemp.)/0.005 Torr wurden 3.73 g (84 %) Laurinsäure-undecylester vom Schmp. $25 - 33^\circ$ übergetrieben; das IR-Spektrum war mit dem einer authentischen Probe identisch.

3. Bis-[p-toluy1]-peroxyd

Wie auf S. 66 wurden 5.0 g (18.5 mMol) Peroxyd in 100 ccm Methylenchlorid mit BF_3 umgesetzt, wobei sich die Lösung sofort braun-violett färbte.

Den stark exothermen Charakter der Umsetzung zeigt der Verlauf der Innentemperatur in einem Kontrollexperiment:

Zeit (Min.):	0	2	4	6	8	10	12
Temp. ($^{\circ}\text{C}.$):	-9	-6	-2	-5	-9	-10	-10

Versuch	I	II	III	IV	
Temperatur	20°	20°	0°	0°	
Reaktion beendet nach (Min.)	-	-	12	10	
Versuchsdauer Min.	30	30	12	10	
Dest. bei 0.005 Torr (Badtemp.)	120-135°	120-135°	120-135°	120-135°	
p-Toluy1- säure- p-kresyl- ester	Menge (g) mMol Mol-% Schmp.	3.33 14.7 80 87.5-88.5°	3.51 15.5 84 88-89.5°	3.25 14.4 78 87.5-89°	3.22 14.2 77 87.5-88.5°
p-Toluy1- säure	Menge (mg) Mol-% Schmp. a)	214 9 179-181°	350 14 178-181°	363 14 180-181°	416 17 180-181°

a) Lit.: 180 $^{\circ}$ (IR-Spektrum)

D. Umsetzungen unsymmetrischer Peroxyde mit Borfluorid in Methylenchlorid

1. Benzoyl-anisoyl-peroxyd

Die Lösung von 5.09 g (18.4 mMol) des Peroxyds in 100 ccm Methylenchlorid färbte sich bei der Reaktion bei 0° sofort intensiv braungrün.

IR-Analyse: Die Anwesenheit von Anissäure-phenylester konnte auf weniger als 2.5 % begrenzt werden. Das p-Methoxy-phenyl-benzoat wurde mit der Bande bei 11.45 μ in Tetrachlorkohlenstoff bei Einwaagen von ca. 100 mg/2ccm quantitativ analysiert.

Versuch	I	II
Reaktion beendet nach (Min.)	10	10
Dest. bei 0.005 Torr (Badtemp.) ^{b)}	130-145°	130-145°
p-Methoxy-phenyl-benzoat	Menge (g) 2.81 Schmp. 81.5-85° IR-Reinheit % 97.2 $\pm$ 1.5	2.89 80-84.5° 96.1 $\pm$ 1.4
Ester rein	Menge (g) 2.73 mMol 12.0 Mol-% 65	2.78 12.2 66
Anis-säure ^{a)}	Menge 152 mg (5 Mol-%) Schmp. 177 - 181°	122 mg (4 Mol-%) 176 - 180°

a) nach Umkrist. aus Methanol; Lit.-Schmp.: 184° [Lit. 70]

b) etwas Rückstand

2. Benzoyl-[o-methoxy-benzoyl]-peroxyd

Die Lösung von 5.0 g (18.4 mMol) des Peroxyds in 100 ccm Methylenchlorid färbte sich mit Borfluorid bei 0° sofort intensiv blaugrün. Filtrieren der Ätherlösung ergab geringe Mengen eines blauen Farbstoffs. Der quant. IR-Analyse des o-Methoxy-phenyl-benzoats in Tetrachlorkohlenstoff (Einwaagen ca. 40 mg) diente die Bande bei 8.97 μ . Der IR-Analyse zufolge muss o-Methoxybenzoesäure-phenylester in weniger als 1.7 % gebildet worden sein.

Versuch	I	II
Reaktion beendet nach (Min.)	10	10
Dest. bei 0.005 Torr (Badtemp.)	125 - 145°	125 - 145°
o-Methoxy-phenyl-benzoat	Menge(g)	2.82
	Schmp.	56 - 58.5°
	IR-Reinheit %	96.6 $\pm$ 1.7
	Menge(g)	2.90
		54.5 - 57.5°
		98.3 $\pm$ 0.5
	Menge(g)	2.72
	mMol	11.9
	Mol-%	65
Säure	10 mg Benzoesäure Schmp. 120.5-122°	keine

3. Benzoyl-[p-toluy]l]-peroxyd

Die Lösung von 5.0 g (19.5 mMol) des Peroxyds in 100 ccm Methylenchlorid färbte sich mit Borfluorid bei 0° orangegelb; es trat kein Niederschlag auf. Nach ca. 10 Min. war die Reaktion beendet; nach 20 Min. wurde aufgearbeitet. Säure konnte nicht isoliert werden.

Die IR-Analyse des p-Kresyl-benzoats gründete sich auf die Extinktion der 10.71 μ -Bande in Tetrachlorkohlenstoff bei mittleren Einwaagen von 155 mg/ 2 ccm Lösung. Der p-Toluylsäure-phenylester lässt sich mit der Bande bei 13.37 μ in Cyclohexanlösung quantitativ erfassen (Einwaagen ca. 20 mg).

Versuch	I	II
Dest. bei 0.005 Torr (Badtemp.)	105-122°	108-124°
Menge(g)	3.76	3.79
mMol	17.7	17.9
Mol-%	91	92
Schmp.	57-65.5°	56-65.5°
p-Kresylbenzoat	89.8±1.5 %	88.6±0.9 %
p-Toluylsäure-phenylester	11.8±0.5 %	11.3±0.2 %

4. Benzoyl-[o-toluy1]-peroxyd

5.0 g (19.5 mMol) wurden wie auf S. 66 in 100 ccm Methylenchlorid unter Eiskühlung umgesetzt. Nach 6 Min. war kein Peroxyd mehr nachweisbar. Die Lösung färbte sich gelbgrün; kein Niederschlag. Nach 10 Min. wurde aufgearbeitet, der Ester als farbl. Flüssigkeit im Mikro-Claissenkolben übergetrieben. Carbonsäure wurde nicht isoliert.

Die quant. IR-Analyse in Tetrachlorkohlenstoff (Einwaagen ca. 300 mg/ 2 ccm Lösung) stütze sich auf die Extinktion der Banden 10.71 μ und 11.50 μ . o-Toluylsäure-phenylester kann, wenn überhaupt, mit maximal 1.4 % entstanden sein.

Versuch	I	II
Dest. bei 0.005 Torr (Innentemperatur)	87 - 90°	97 - 99°
Menge(g)	3.67	3.66
IR-Reinheit %	98.6 ± 1.0	98.0 ± 1.1
Menge	3.62	3.59
mMol	17.1	16.9
Mol-%	87	87

5. Benzoyl-[p-chlor-benzoyl]-peroxyd

5.0 g (18.1 mMol) Peroxyd in 100 ccm Methylenchlorid verfärbten sich bei der Behandlung mit BF_3 bei 20° nach gelb-orange; kein Niederschlag. Reaktionszeit: 135 Min. Bei mittleren Einwaagen von 50 mg, in einer Kontrollbestimmung von 95 mg / 2 ccm Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wurden p-Chlorbenzoesäure-phenylester und Benzoesäure-[p-chlorphenyl]-ester mittels Banden bei 11.78μ bzw. 11.44μ IR-analysiert. Die isolierte p-Chlorbenzoesäure wurde durch das IR-Spektrum identifiziert; am Schmp. $234 - 236^\circ$ hinterblieb ein geringer nichtgeschmolzener Rest.

Versuch	I	II
Dest. bei 0.005 Torr (Badtemp.)	118 - 138°	112 - 120°
Menge (g)	3.80	3.99
mMol	16.3	17.1
Ester- gemisch Mol-%	90.4	94.9
Schmp.	56 - 58.5°	55.5 - 57.5°
IR- Analyse p-Chlorbenzoe- säure- phenylester	$50.6 \pm 0.9 \%$	$50.7 \pm 0.6 \%$
p-Chlorphenyl- benzoat	$51.8 \pm 1.0 \%$	$50.4 \pm 0.4 \%$
p-Chlor- Menge benzoe- säure Schmp.	162 mg (6 Mol-%) $234 - 236^\circ$	156 mg (6 Mol-%) $234 - 237^\circ$

6. Benzoyl-[o-chlor-benzoyl]-peroxyd

In der Lösung von 5.0 g (18.1 mMol) Peroxyd in 100 ccm Methylenchlorid bei Raumtemp. war nach 30 - 35 Min. Rühren mit BF_3 der Peroxyd-Test negativ. Nach 60 min. wurde wie üblich aufgearbeitet (§.67). Ein niedrigsiedender Vorlauf roch nach Chlorphenol. Die IR-Analyse des o-Chlorphenylbenzoats erfolgte in Tetrachlorkohlenstoff bei Einwaagen von 285 mg mit den Banden bei 10.65 und 11.44 μ . Die Benzoesäure wurde durch Schmp. und IR-Spektrum identifiziert.

o-Chlorbenzoesäure-phenylester muss lt. IR-Analyse mit weniger als 2,5 % entstanden sein.

Versuch		I	II
Dest. bei 0.005 Torr (Innentemp.)		115 - 119°	114 - 118°
o-Chlor-phenylbenzoat	Menge (g)	3.67	3.43
	IR-Reinheit %	87.2 $\pm$ 1.9	92.6 $\pm$ 0.7
Ester rein	Menge (g)	3.20	3.18
	mMol	13.8	13.7
	Mol-%	76	76
Benzoesäure	Menge	10 mg (0.5 Mol-%)	27 mg (1 Mol-%)
	Schmp.	121 - 122.5°	120 - 123°

7. Benzoyl-[p-nitro-benzoyl]-peroxyd

5.0 g (17.4 mMol) Peroxyd in 100 ccm Methylenchlorid färbten sich bei Berührung mit BF_3 bei Raumtemp. sofort grünschwarz; es schied sich etwas schwarzes Harz ab. Die Umsetzung war nach ca. 16 Stdn. beendet.

Der quantitativen Analyse diente die IR-Bande bei 11.79 μ in Chloroformlösung bei Einwaagen von 95 mg. p-Nitrophenylbenzoat ist, wenn überhaupt, mit weniger als 3 % entstanden. (Tab. siehe umstehend).

Versuch		I	II
Dest. bei 0.005 Torr (Badtemp.)		140 - 160°	145 - 160°
p-Nitro- benzoesäure- phenylester	Menge(g)	3.24	2.87
	Schmp.	123.5 - 127°	125 - 128°
	IR-Rein- heit %	73.0 ± 1.6	86.8 ± 1.6
Ester rein	Menge(g)	2.36	2.49
	mMol	9.71	10.3
	Mol-%	56	59
p-Nitro- benzoe- säure	Menge(g)	1.03	0.68
	mMol	6.16	4.07
	Mol-%	35	23
	Schmp.	234 - 235°	234 - 235° (Misch-Schmp. 235 - 236°)

8. Benzoyl-[o-nitro-benzoyl]-peroxyd

Die Lösung von 5.0 g (17.4 mMol) Peroxyd in 100 ccm Methylenchlorid färbte sich bei Raumtemp. mit BF₃ dunkel und schied langsam schwarzes Harz ab. Umsetzungsdauer 35 (34) Stdn. IR-Nachweisgrenze für o-Nitrophenyl-benzoat: 3 %.

Versuch		I	II
Dest. bei 0.005 Torr (Badtemp.)		125 - 145°	125 - 142°
o-Nitro- benzoe- säure- phenyl- ester	Menge(mg)	450	423
	Schmp.	49 - 51°	49 - 51°
	mMol	1.85	1.74
	Mol-%	11	10
o-Nitro- benzoe- säure	Menge(mg)	374	Spur
	Mol-%	13	-
	Schmp. a)	139 - 141	-

a) authent. Probe: 147 - 148°

9. Benzoyl-[p-brom-benzoyl]-peroxyd

Die Umsetzung von 5.0 g (15.6 mMol) Peroxyd in 100 ccm Methylenchlorid war bei Raumtemp. nach 135 Min. beendet. Nach weiteren 30 Min. wurde die klare violette Lösung wie üblich aufgearbeitet, wobei ich auf die Isolierung der Carbonsäure verzichtete. Die IR-Analyse in Tetrachlorkohlenstoff stütze sich auf Banden bei 10.97μ für p-Brombenzoesäure-phenylester und bei 11.48μ für Benzoesäure-[p-bromphenyl]-ester (Einwaage: 75 mg / 2 ccm Lösung).

Durch Spektren-Vergleich konnte keinerlei Hinweis auf die Anwesenheit von Phenylbenzoat oder p-Brombenzoesäure-[p-bromphenyl]-ester erhalten werden.

Versuch	I	II	III ^{a)}
Dest. bei 0.005 Torr (Badtemp.)	115 - 135°	110 - 125°	124 - 140°
Estergemisch: Menge (g), roh	4.03	3.99	4.04
mMol, rein	14.2	14.3	14.6
Mol-%, rein	91	92	94
Schmp.	55 - 62°	55.5 - 62.5°	-

IR-Analyse:

p-Brombenzoesäure-phenylester	$44.9 \pm 0.3 \%$	$47.1 \pm 0.1 \%$	$44.5 \pm 0.7 \%$
p-Bromphenylbenzoat	$53.0 \pm 0.3 \%$	$52.0 \pm 0.2 \%$	$55.5 \pm 0.2 \%$
Reinheit	$97.9 \pm 0.6 \%$	$99.1 \pm 0.3 \%$	$100.0 \pm 0.9 \%$
Isomerenverh., bezogen auf 100	46 : 54	47.5 : 52.5	44.5 : 55.5

a) Unabhängiger Ansatz mit erneut umkristallisiertem Peroxyd; CH_2Cl_2 i. Vak. bei Raumtemp. entfernt.

10. Hydrocinnamoyl-benzoyl-peroxyd

Die Lösung von 5.0 g (18.5 mMol) Peroxyd in 100 ccm Methylenchlorid färbte sich bei der Behandlung mit BF_3 bei Raumtemp. (S.66) allmählich tiefbraun; kein Niederschlag. Nach 90 Min. war kein Peroxyd mehr nachweisbar; die Umsetzung wurde jedoch auf 2 Stdn. ausgedehnt.

Versuch		I	II
Dest. bei 0.005 Torr ^{a)} (Innentemp.)		103 - 109°	103 - 110°
Ester- gemisch	Menge(g)	2.59	2.67
	IR-Rein- heit %	96.9	100.0
IR-	Hydrozimtsäure- phenylester	62.8 ± 0.1 %	67.0 ± 0.6 %
Analyse	β-Phenyläthyl- benzoat	34.1 ± 0.1 %	33.6 ± 0.3 %
Isomerenverhältnis, bezogen auf 100		64.8 : 35.2	66.6 : 33.4
Ester- gemisch rein	mMol	11.1	11.8
	Mol-%	60	64
Benzoe- ^{b)}	Menge	99 mg (4 Mol-%)	225 mg (10 Mol-%)
säure	Schmp.	120 - 121°	121.5 - 122.5°

a) etwas Rückstand; blassgelbes Destillat

b) nach Umkrist. aus Wasser

Laut quantitativer IR-Analyse beträgt das Isomerenverhältnis Hydrozimtsäure-phenylester : β-Phenyläthyl-benzoat = 66 : 34. Die Banden bei 7.07 μ bzw. 7.63 μ in Tetrachlorkohlenstofflösung erwiesen sich für die Bestimmung der beiden Ester geeignet.

11. Acetyl-benzoyl-peroxyd

Nach ca. 20 Min. ist die Umsetzung von 5.0 g (27.75 mMol) Peroxyd in 100 ccm Methylenchlorid bei 0° beendet; nach 60 Min. wurde die orangefarbene Lösung bei 0 - 10° i. Vak. eingeeengt. Die weitere Aufarbeitung folgte wie auf S. 67 beschrieben. Auf Isolierung von Säure wurde verzichtet.

Die quant. IR-Bestimmung des Phenylacetats gründete sich auf die beiden Banden bei 10.82 und 11.25 μ in Tetra-chlorkohlenstoff-Lösung (40 mg / 2 ccm Lösung). Methylbenzoat ist laut IR-Analyse mit weniger als 2.9 % anwesend.

Versuch	I	II
Sdp./Torr	74.5 - 76°/9	74.5 - 76°/9
Menge(g), roh	3.25	3.29
Phenyl- acetat	IR-Reinheit	85.0 $\pm$ 1.8 %
	mMol, rein	20.3
	Mol-%, rein	73
		77

In Versuchen bei -10° schied sich bisweilen ein farbl. Niederschlag ab. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels auf dem Wasserbad färbte sich die Lösung tiefschwarz und es schieden sich schwarze Flocken ab. Das isolierte Neutralprodukt enthielt nur zu etwa 50 % Phenylacetat; Methylbenzoat war nicht zu erkennen. Möglicherweise handelt es sich bei dem Niederschlag um eine Zwischenstufe (Acylcarbonat ?), die sich in der Wärme zersetzt. Führte man den Versuch bei 0° durch und entfernt das Lösungsmittel in der Kälte (siehe oben), so beobachtete man diese Erscheinung nicht.

12. Chloracetyl-benzoyl-peroxyd

In der Lösung von 5.0 g (23.3 mMol) Peroxyd in 100 ccm Methylenchlorid liess sich nach 70 Min. bei 0° kein Peroxyd mehr nachweisen. Die braunviolette, homogene Lösung wurde bei 0 - 20° i. Vak. eingeeengt, im übrigen wie auf S. 67 aufgearbeitet. Der Destillation des Chloressigsäure-phenylesters

ging ab 85° ein geringer kristallin erstarrender Vorlauf voraus. Für die quant. Analyse des Esters erwiesen sich die IR-Banden bei 10.71 und 11.16 μ in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung (Einwaage 75 mg) als geeignet. Durch Geruch und IR-spektrum liess sich in der Neutralfraktion Phenol nachweisen.

Die Anwesenheit von Chlormethyl-benzoat wurde durch IR-Analyse auf weniger als 3 % begrenzt.

Versuch		I	II
Sdp./Torr		112 - 116°/11	113 - 116.5°/11
	Menge(g), roh	2.93	2.87
Chloressig-	IR-Reinheit	71.9 $\pm$ 4 %	70.3 $\pm$ 2.8 %
säure-	mMol	12.3	11.8
phenylester	Mol-%	53	51

13. Propionyl-benzoyl-peroxyd

Die Lösung von 5.0 g (25.7 mMol) Peroxyd in 100 ccm Methylenchlorid färbte sich bei 0° tieforange und enthielt nach 50 Min. kein Peroxyd mehr. Nach 90 Min. wurde die klare Lösung aufgearbeitet (s.S. 67); das Lösungsmittel wurde i.Vak. bei 0 - 20° entfernt.

Die IR-Banden bei 12.42 und 14.58 μ ermöglichten in Cyclohexanlösung (Einwaage 50 mg) eine quant. Analyse des Phenylpropionats. Äthylbenzoat konnte nicht gefunden werden; Nachweisgrenze: 2.6 %.

Versuch		I	II
Sdp./Torr		88 - 89°/12	86.5 - 88°/12
	Menge (g)	3.42	3.36
Phenyl-	IR-Reinheit	99.6 $\pm$ 1.1 %	100.0 $\pm$ 1.4 %
propionat	mMol	22.8	22.4
	Mol-%	88	87

14. Phenylacetyl-benzoyl-peroxyd

a) BF_3 -katalysierter Zerfall:

100 ccm der Peroxydlösung (S. 61) (18.6 mMol) wurden unter Eiskühlung 90 Min. mit BF_3 behandelt (S. 66). Die Innentemperatur stieg rasch auf 20° und fiel dann wieder auf Eistemp. Die Lösung färbte sich rotbraun, blieb aber homogen. Das Methylenchlorid wurde i. Vak. bei $0 - 10^\circ$ entfernt.

Beim 1/2-stdg. Erwärmen des Rückstandes mit 100 ccm Äther unter Rückflusse blieben orangefarbene Harztröpfchen ungelöst. Die Säure wurde mit 3 x 50 ccm eiskalter 10-proz. Sodalösung extrahiert, diese nochmals mit 100 ccm Äther geschüttelt; nach Ansäuern mit 2n H_2SO_4 nahm man in 3 x 75 ccm Methylenchlorid auf. Von den mit Wasser gewaschenen und getrockneten Lösungen wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Die Neutralfraktion, zunächst ein gelbliches voluminöses Harz, lieferte bis 230° Badtemp. bei 0.005 Torr keinerlei flüchtiges Produkt; der Rückstand (1.34 bzw. 1.05 g) erstarrte beim Abkühlen zu einem orangefarbenen, glasigen Harz, dessen IR-Spektrum keine CO-Bande aufwies und mit dem von Diphenylmethan grosse Ähnlichkeit zeigte. In der Säurefraktion wurde nur Benzoesäure gefunden, im IR-Spektrum identisch mit authent. Material;

	Badtemp./ Torr	Menge (g)	mMol	Mol- %	Schmp. Misch-Schmp.
Ansatz I	$88 - 102^\circ / 10^{-3}$	2.19	17.9	96	$121.5 - 123^\circ$ $122.5 - 123.5^\circ$
Ansatz II	$84 - 98^\circ / 5 \cdot 10^{-3}$	2.25	18.4	99	$122.0 - 123.5^\circ$ $122.5 - 123.5^\circ$

a) Sublimation

In einem weiteren Versuch wurde bei -15° gearbeitet und der Ansatz sofort nach Beendigung mit 10-proz. Sodalösung

hydrolysiert. Wegen hartnäckiger Emulgierung konnte nicht quantitativ aufgearbeitet werden. Im Neutralanteil wurden wieder nur 1.00 g des obigen Harzes erhalten.

b) Benzylbenzoat und BF_3

2.66 g (12.5 mMol) Benzylbenzoat in 100 ccm Methylenchlorid wurden wie unter a) beschrieben mit BF_3 behandelt. Als Rückstand der Hochvak.-Destillation (bis 230° Badtemp.) verblieben 0.55 g Harz, das im IR-Spektrum mit dem unter a) erhaltenen identisch war.

Die Säurefraktion enthielt 1.45 g (11.9 mMol; 95 Mol-%) Benzoesäure; Schmp. $122.5 - 123.5^\circ$, Misch-Schmp.: $123 - 123.5^\circ$, Sublimation bei $89 - 99^\circ$ (Badtemp.)/ 10^{-2} Torr. Das IR-Spektrum war mit dem reiner Benzoesäure identisch.

c) Estergemisch und BF_3

Eine Lösung von 3.26 g (15.4 mMol) Benzylbenzoat und 3.16 g (14.9 mMol) Phenylelessigsäure-phenylester in 100 ccm Methylenchlorid wurde wie unter a) beschrieben mit BF_3 behandelt.

Die Hochvak.-Destillation des Neutralteils ergab bei $96.5 - 102^\circ/10^{-2}$ Torr 2.29 g (10.8 mMol; 72 % Wiedergewinnung) Phenylelessigsäure-phenylester mit Schmp. $37 - 40^\circ$ und Mischschmp. $40 - 41.5^\circ$; das IR-Spektrum war mit dem von auth. Material identisch. Als höhersiedender Nachlauf (bis 200° Badtemp.) fielen 363 mg eines gelben trüben Öls an. Der Destillationsrückstand (1.67 g), ein orangefarbenes zähes Öl, wies eine ausgeprägte CO-Bande bei 5.71μ auf (Benzylbenzoat: 5.81μ ; Phenylelessigsäure-phenylester: 5.71μ).

Aus der Säurefraktion wurden 1.81 g (14.8 mMol; 97 Mol-%) Benzoesäure erhalten; Schmp. $118 - 120^\circ$, Misch-Schmp. $120.5 - 122.5^\circ$, Sublim. bei $85 - 95^\circ/10^{-2}$ Torr.

d) Thermischer Zerfall des Peroxyds

100 ccm der Peroxydlösung (18.6 mMol, 4.77 g) wurden 40 Stdn. bei 30° gehalten; Methylenchlorid zog man i.Vak. bei

Raumtemp. ab (Emulsionsgefahr!). Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie unter a) beschrieben. Nach einem geringen Vorlauf (246 mg), der schon ab $40^{\circ}/0.005$ Torr übergang, wurden bei $96 - 103^{\circ}/0.001$ Torr 3.30 g einer Flüssigkeit erhalten, die laut IR-Analyse zu 85.7 ± 0.2 % aus Benzylbenzoat besteht. Zur quantitativen Bestimmung von Benzylbenzoat wurden Banden bei 7.27 und 7.60μ in Tetrachlorkohlenstoff herangezogen (Einwaage 90 mg). Ausbeute: 13.3 mMol (72 Mol-%). Im Carbonsäureanteil wurden 78 mg Benzoesäure (IR-Vergleich) gefunden.

Phenyllessigsäure-phenylester konnte nicht nachgewiesen werden; Nachweisgrenze: 2.3 %. Das Produktspektrum zeigte eine CO-Bande bei 5.59μ , die keinem der isomeren Ester zukommt.

Bei einem Parallelansatz gingen nach 158 mg Vorlauf 3.47 g Benzylbenzoat von 84.8 % IR-Reinheit bei $108 - 110.5^{\circ}/0.01$ Torr über, 75 % d. Th. entsprechend.

IV. Versuche zur Esterstabilität

1. p-Nitrobenzoesäure-phenylester

Eine Lösung von 3.0 g p-Nitrobenzoesäure-phenylester (Schmp. $129 - 130^{\circ}$) in 100 ccm Methylenchlorid wurde 16 Stdn. bei Raumtemp. mit BF_3 unter Druck behandelt.

Nach Aufarbeitung gemäss S. 67 und Hochvak.-Destillation ($150 - 160^{\circ}$ Badtemp.) wurden 2.92 g (97 %) des Esters erhalten; Schmp. $128 - 129^{\circ}$. Säure war nicht nachweisbar.

2. Isomere Ester

Eine Lösung von 2.0 g (7.2 mMol) p-Brombenzoesäure-phenylester und 2.0 g (7.2 mMol) p-Bromphenyl-benzoat in 100 ccm Methylenchlorid wurde wie Benzoyl-[p-brom-benzoyl]-peroxyd (s. dort) mit BF_3 behandelt.

Die Destillation ($115 - 130^{\circ}$ Badtemp./0.04 Torr) lieferte 3.92 g (98 %) Estergemisch von der Zusammensetzung

p-Brombenzoesäure-phenylester	50.5 ± 0.5 %
p-Bromphenyl-benzoat	49.8 ± 0.2 %

Die IR-analytische Auswertung ist bei Benzoyl-[p-brombenzoyl]-peroxyd (s. dort) beschrieben; IR-Banden des Phenylbenzoats und des p-Brombenzoesäure-[p-bromphenyl]-esters fehlten im Gemischspektrum.

3. In Gegenwart von Säure

Eine Lösung von 2.50 g (9.02 mMol) p-Brombenzoesäure-phenylester und 1.00 g (8.19 mMol) Benzoesäure in 100 ccm Methylenchlorid wurde wie p-Brombenzoyl-benzoyl-peroxyd (s. dort) mit BF_3 behandelt. Die Säurefraktion wurde aus dem vereinigten Sodauszug durch Ansäuern mit 2n H_2SO_4 und 3-malige Extraktion mit 100 ccm Methylenchlorid isoliert. Erhalten wurden 2.30 g eines Destillats (122 - 133° Badtemp./0.005 Torr), das laut IR-Analyse in CCl_4 bei zwei Versuchen folgende Zusammensetzung besass:

p-Brombenzoesäure-phenylester (7.12 μ)	89.5 $\pm$ 1.3 %
Phenylbenzoat (6.84 μ)	9.9 $\pm$ 0.3 %

2.06 g (7.43 mMol) p-Brombenzoesäure-phenylester und 0.23 g (1.15 mMol) Phenylbenzoat entsprechen einer Wiedergewinnung des Ester-phenyls von 95 %.

Für die Auswertung von 1.08 g Carbonsäure standen keine geeigneten Banden zur Auswertung mittels Eichkurven zur Verfügung. Die Analyse des Gemisches erfolgte daher durch die Einkreisung des Gemischspektrums mittels künstlicher Gemische bekannter Zusammensetzung; als Lösungsmittel diente Dioxan. Hiernach ergab sich eine Zusammensetzung (aus 2 Versuchen):

p-Brombenzoesäure	24.9 $\pm$ 0.6 %
Benzoessäure	70.5 $\pm$ 2.2 %

0.76 g (6.23 mMol) Benzoesäure
0.27 g (1.34 mMol) p-Brombenzoesäure

7.57 mMol (92 % Wiedergewinnung)

Unter der Voraussetzung, dass durch die Verluste das Isomerenverhältnis nicht verändert wurde, errechnete sich eine

Umesterung von 14.7 ± 1.3 %, bezogen auf eingesetzten Ester.

4. In Gegenwart von Phenol

Eine Lösung von 2.50 g (9.02 mMol) p-Bromphenyl-benzoat und 1.00 g (10.63 mMol) Phenol in 100 ccm Methylenchlorid wurde wie Benzoyl-[p-brom-benzoyl]-peroxyd (siehe dort) mit BF_3 behandelt. Das Methylenchlorid wurde i. Vak. bei Raumtemp. entfernt, der Rückstand in 100 ccm Äther aufgenommen und hieraus die Phenolfraction mit 3×100 ccm $n/2$ NaOH isoliert; nach Ansäuern mit $2n$ H_2SO_4 nahm man in 3×100 ccm Methylenchlorid auf. 2.06 Neutralfraction gingen bei $103 - 121^\circ$ Badtemp./0.001 Torr über und enthielten laut quant. IR-Analyse in CCl_4 :

p-Bromphenyl-benzoat (11.48 μ)	53.7 ± 0.4 %
Phenylbenzoat (10.97 μ)	44.5 ± 0.7 %

1.11 g (3.99 mMol) p-Bromphenyl-benzoat
0.92 g (4.63 mMol) Phenylbenzoat

8.62 mMol (96 % Wiedergewinnung)

In der 1.31 g starken Phenolfraction mit $\text{Sdp.}_{10} = 76 - 93^\circ$ wurde durch Approximation der IR-Spektren (in Cyclohexan) eine Zusammensetzung von 63 % p-Bromphenol und 37 % Phenol ermittelt.

0.48 g (5.15 mMol) Phenol
0.83 g (4.77 mMol) p-Bromphenol

9.92 mMol (93 % Wiedergewinnung)

Es errechnet sich eine Umesterung von 55.2 ± 1.5 % (bezogen auf eingesetzten Ester).

V. Benzoyl-phenyl-carbonat

Chlorameisensäure-phenylester: Dieser wurde durch Umsetzung einer benzolischen Lösung von Phosgen mit Phenol in Gegenwart von Dimethylanilin dargestellt [Lit. 110] und an einer leistungsfähigen Vigreux-Kolonne fraktioniert. Ausbeute: 69 % d.Th.; Sdp.₁₁ = 68.5 - 69°, n_D^{18} = 1.5113 (Lit.: Sdp.₁₂ = 80 - 82°).

Die Darstellung des Benzoyl-phenyl-carbonats folgte D.S. TARBELL und N.A. LEISTER [Lit. 19]; als Lösungsmittel wurde jedoch Methylenchlorid (an Stelle von Äther oder Äther/Toluol) verwendet, da dieses Acylcarbonat nach T.B. WINDHOLZ [Lit. 22] nicht stabil sein soll, und daher eine direkte Weiterverarbeitung in Lösung geplant war. Es zeigte sich jedoch, dass es bei Raumtemp., besser noch im Kühlschrank, über längere Zeit stabil ist.

Zu einer Lösung von 18.3 g (0.15 Mol) Benzoesäure und 15.2 g (0.15 Mol) über LiH getrocknetem und frisch destilliertem Triäthylamin in 300 ccm Methylenchlorid wurde unter Kühlung (ca. -5°) eine Lösung von 23.4 g (0.15 Mol) Chlorameisensäure-phenylester in 20 ccm Methylenchlorid in 30. Min. zugetropft; man rührte sodann noch 30 Min. unter Kühlung und 90 Min. ohne Kühlung und bewahrte über Nacht im Kühlschrank auf. Das abgeschiedene Amin-hydrochlorid (wegen der Löslichkeit in Methylenchlorid nur ein geringer Teil der theoretischen Menge) wurde mit einer Glasfritte abgesaugt und die Lösung jeweils 2-mal mit eiskalter 2n HCl, gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Methylenchlorid i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde in Äther gelöst und durch Einrühren von Petroläther (40 - 80°) umgefällt. 21.1 g Acylcarbonat fielen dabei in farbl. Spiessen vom Schmp. 57.5 - 58.5° aus (58 % d.Th.).

(WE 1)	3.250 mg Subst.,	8.242 mg CO ₂	1.230 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₁₀ O ₄	(242.2)	Ber. C 69.42	H 4.16
		Gef. C 69.21	H 4.23

Eine Lösung von 5.0 g (20.6 mMol) Benzoyl-phenyl-carbonat in 100 ccm Methylenchlorid wurde bei -5 bis -10° mit BF_3 behandelt; nach 3 Stdn. wurde die Kühlung entfernt und die Umsetzung noch 1 Std. fortgesetzt.

Im leichten Vakuum entfernte man den grössten Teil des BF_3 , extrahierte die Lösung 3-mal mit 100 ccm 10-proz. eiskalter Sodalösung und 2-mal mit 100 ccm Wasser und trocknete über CaCl_2 . Nach Entfernung von Methylenchlorid i. Vak. wurde Phenylbenzoat in reiner Form erhalten.

Versuch 1: 3.76 g (19.0 mMol; 92 % d.Th.); Schmp. $69 - 70.5^{\circ}$, Misch-Schmp. $69.5 - 70.5^{\circ}$.

Versuch 2: 3.73 g (18.8 mMol; 91 % d. Th.); Schmp. $68 - 69.5^{\circ}$, Misch-Schmp. $69 - 70^{\circ}$.

ZUSAMMENFASSUNG

Die von A.F.A. REYNHART [Lit. 2] als Reaktion mit dem Lösungsmittel aufgefasste Bildung von Phenylbenzoat aus Dibenzoylperoxyd in Benzol in Gegenwart von AlCl_3 konnte durch Verwendung von Toluol (statt Benzol) und IR-Analyse des Produkts als intramolekulare Decarboxylierung des Peroxyds geklärt werden. Durch Verwendung von gasförmigem Borfluorid unter geringem Überdruck und Methylenchlorid als Lösungsmittel liess sich die Ausbeute auf ca. 90 % steigern. Auch substituierte aromatische sowie aliphatische Diacylperoxyde sind dieser Umsetzung zugänglich.

Folgende unsymmetrischen Acyl-benzoyl-peroxyde wurden synthetisiert: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-O-O-OCC}_6\text{H}_4\text{-S}$ ($\text{S} = \text{o-}$ oder $\text{p-CH}_3\text{O-}$, o- oder $\text{p-CH}_3\text{-}$, o- oder $\text{p-NO}_2\text{-}$, o- oder p-Cl- sowie p-Br-) und $\text{X-CH}_2\text{CO-O-O-OCC}_6\text{H}_5$ ($\text{X} = \text{H-}$, $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ und Cl-). Der BF_3 -katalysierte Zerfall dieser Verbindungen diente der Aufklärung des Chemismus.

Durch IR-Analyse der erhaltenen Esterfraktionen konnten wir zeigen, dass der Substituenteneinfluss im Falle der Aroyl-benzoyl-peroxyde weitgehend dem der elektrophilen aromatischen Substitution entspricht, die Reaktion also polaren Charakter besitzt. Die Rolle des Katalysators wird in einer Förderung der Heterolyse der O-O-Bindung gesehen. Das dabei formal zu erwartende Benzoyl-Kation $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^+$ dürfte nicht frei auftreten, da keine Substitution des aromatischen Lösungsmittels beobachtet werden konnte. Als wahrscheinlichster Mechanismus wurde vielmehr eine mit der Heterolyse der O-O-Bindung synchron erfolgende Wanderung des an die CO-Gruppe gebundenen Restes an das (potentielle) O-Kation erkannt; über ein Ionenpaar entsteht dann ein instabiles Acylcarbonat (s.S. 40). Die enge Analogie zu der von J.E. LEFFLER gefundenen thermischen Umlagerung des p-Methoxy-p'-nitro-dibenzoyl-peroxyds in Thionylchlorid (s.S. 14) ist leicht erkennbar.

Der zweite Schritt, die ebenfalls BF_3 -katalysierte Decarboxylierung des Acylcarbonats zum Ester, konnte experimentell am Benzoyl-phenyl-carbonat verifiziert werden. Über

den mechanistischen Ablauf herrscht in der Literatur noch Unklarheit; die BF_3 -Katalyse spricht indes für die Acylwanderung über einen 4-gliedrigen Übergangszustand (s.S. 16).

Als mechanistische Alternative für den BF_3 -katalysierten Peroxydzerfall wurde eine Substitution über einen 6-gliedrigen Übergangszustand (s.S. 36) in Betracht gezogen. Wenn- gleich wir sie nicht ausschliessen können, ziehe ich den LEFFLER-Mechanismus vor; eine endgültige Entscheidung kann jedoch erst eine Untersuchung mit ^{18}O -Markierung erbringen.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) H.Gelissen, P.H.Hermans, Ber.dtsch.chem.Ges. 58, 285, 476, 479, 764, 770, 984, 2396 (1925); 59, 63, 662 (1926)
- 2) A.F.A.Reynhart, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 46, 54 (1927)
- 3) D.H.Hey, W.A.Waters, Chem.Reviews 21, 169 (1937)
- 4) L.Horner, W.Jurgleit, Liebigs Ann.Chem. 591, 138 (1955)
- 5) F.Challenger, V.K.Wilson, J.chem.Soc. (London) 1927, 209
- 6) M.A.Greenbaum, D.B.Denney, A.K.Hoffmann, J.Amer.chem. Soc. 78, 2563 (1956)
- 7) D.B.Denney et al., J.Amer.chem.Soc. 79, 979, (1957); 82, 1393 (1960); 83, 1726 (1961)
- 8) R.Huisgen, F.Bayerlein, Liebigs Ann.Chem. 630, 138 (1960)
- 9) R.Huisgen, W.Heydkamp, F.Bayerlein, Chem.Ber. 93, 363 (1960)
- 10) C.Walling, R.B.Hodgdon, jr., J.Amer.chem.Soc. 80, 228 (1958)
- 11) D.B.Denney, D.Z.Denney, J.Amer.chem.Soc. 82, 1389 (1960)
- 12) P.D.Bartlett, J.E.Leffler, J.Amer.chem.Soc. 72, 3030 (1950)
- 13) J.E.Leffler, J.Amer.chem.Soc. 72, 67 (1950)
- 14) J.E.Leffler, C.Petropoulos, J.Amer.chem.Soc. 79, 3068 (1957)
- 15) a) A.T.Blomquist, A.J.Buselli, J.Amer.chem.Soc. 73, 3883 (1951)
b) C.G.Swain, W.H.Stockmayer, J.T.Clarke, J.Amer.chem. Soc. 72, 5426 (1950)
c) W.Cooper, J.chem.Soc. (London) 1951, 3106
- 16) D.B.Denney, J.Amer.chem.Soc. 78, 590 (1956)
- 17) D.B.Denney, D.G.Denney, J.Amer.chem.Soc. 79, 4806 (1957)
- 18) Ya.K.Syrkin, I.I.Moiseev, Russ.Chem.Reviews 1960, 193
- 19) D.S.Tarbell, N.A.Leister, J.org.Chemistry 23, 1149 (1958)
- 20) D.S.Tarbell, E.J.Longosz, J.org.Chemistry 24, 774 (1959)
- 21) E.J.Longosz, D.S.Tarbell, J.org.Chemistry 26, 2161 (1961)
- 22) T.B.Windholz, J.org.Chemistry 25, 1703 (1960)
- 23) R.Boschan, J.Amer.chem.Soc. 81, 3341 (1959)
- 24) D.S.Tarbell, J.A.Price, J.org.Chemistry 22, 245 (1957)

- 25) K.Nozaki, P.D.Bartlett, J.Amer.chem.Soc. 68, 1686
(1946)
- 26) C.G.Swain, L.J.Schaad, A.J.Kresge, J.Amer.chem.Soc.
80, 5313 (1958)
- 27) B.M.Lynch, K.H.Pausacker, Austral.J.Chem. 10, 40
(1957); siehe auch: Austral.J.Chem. 10, 49, 165;
11, 39, 200 (1958)
- 28) D.I.Davies, D.H.Hey, G.H.Williams, J.chem.Soc. (London)
1961, 562
- 29) M.S.Kharasch, F.Engelmann, W.H.Urry, J.Amer.chem.Soc.
65, 2428 (1943)
- 30) P.D.Bartlett, F.D.Greene, J.Amer.chem.Soc. 76, 1088
(1954)
- 31) M.S.Kharasch, J.Kuderna, W.Nudenberg, J.org.Chemistry
19, 1283 (1955)
- 32) C.Walling, "Free Radicals in Solution", John Wiley and
Sons, Inc., New York, N.Y., 1957, S. 502; Privatmitteil-
lung
- 33) F.D.Greene, J.Amer.chem.Soc. 77, 4869 (1955)
- 34) D.F.DeTar, C.Weis, J.Amer.chem.Soc. 79, 3045 (1957)
- 35) D.F.DeTar, C.Weis, J.Amer.chem.Soc. 79, 3041 (1957)
- 36) H.Hart, D.P.Wyman, J.Amer.chem.Soc. 81, 4891 (1959)
- 37) A.Streitwieser, jr., Chem. Reviews 56, 571 (1956)
- 38) H.H.Lau, H.Hart, J.Amer.chem.Soc. 81, 4897 (1959)
- 39) H.Wieland, S.Schapiro, H.Metzger, Liebigs Ann.Chem.
513, 93 (1934)
- 40) S.Goldschmidt, K.Dachs, Chem.Ber. 88, 583 (1955)
- 41) C.Radziewanowski, Ber.dtsch.chem.Ges. 27, 3235 (1894)
- 42) N.S.Zonew, J.Russ.Phys.-chem.Ges. 48, 550 (1916);
C. 1923, I, 1497
- 43) H.Wieland, G.Rasuwajew, Liebigs Ann.Chem. 480, 157
(1930)
- 44) J.E.Leffler, Chem.Reviews 45, 385 (1949)
- 45) R.Criegee, R.Kaspar, Liebigs Ann.Chem. 560, 127 (1948)
- 46) P.D.Bartlett, J.L.Kice, J.Amer.chem.Soc. 75, 5591
(1953)
- 47) H.L.Goering, A.C.Olson, J.Amer.chem.Soc. 75, 5853
(1953)

- 48) M.F.Hawthorne, W.D.Emmons, J.Amer.chem.Soc. 80, 6398 (1958)
- 49) S.Goldschmidt, H.Späth, L.Beer, Liebigs Ann.Chem. 649, 1 (1961)
- 50) H.Biltz, H.Paetzold, Liebigs Ann.Chem. 433, 64 (1923)
- 51) R.Huisgen, F.Bayerlein, W.Heydkamp, Chem.Ber. 92, 3223 (1959)
- 52) W.von E.Doering, L.Speers, J.Amer.chem.Soc. 72, 5515 (1950)
- 53) F.H.Seubold, W.E.Vaughan, J.Amer.chem.Soc. 75, 3790 (1953)
- 54) P.D.Bartlett, J.D.Cotman, J.Amer.chem.Soc. 72, 3095 (1950)
- 55) W.Dilthey, F.Quint, H.Dierichs, J.prakt.Chem. (2) 151, 25 (1938)
- 56) M.F.Hawthorne, W.D.Emmons, J.Amer.chem.Soc. 80, 6398 (1958)
- 57) W.B.Renfrow,jr., C.R.Hauser, J.Amer.chem.Soc. 59, 2308 (1937)
- 58) R.D.Bright, C.R.Hauser, J.Amer.chem.Soc. 61, 618 (1939)
- 59) R.Huisgen, J.Witte, I.Ugi, Chem.Ber. 90, 1844 (1957)
- 60) R.Huisgen, J.Witte, H.Walz, W.Jira, Liebigs Ann.Chem. 604, 191 (1957)
- 61) G.Müller, Dissertation Univ. München 1962
- 62) M.F.Hawthorne, W.D.Emmons, K.S.McCallum, J.Amer.chem. Soc. 80, 6393 (1958)
- 63) S.L.Fries, N.Farnham, J.Amer.chem.Soc. 72, 5518 (1950)
- 64) N.Bjerrum, L.Zechmeister, Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 894 (1923)
- 65) H.E.Zaugg, R.T.Rapala, Org.Syntheses 27, 84
- 66) C.Graebe, Liebigs Ann.Chem. 340, 210 (1905)
- 67) F.Mauthner, Org. Syntheses I, 537
- 68) E.Cattelain, Bull.Soc.Chim.France (4) 41, 115 (1927)
- 69) L.Claisen, Liebigs Ann.Chem. 418, 87 (1919)
- 70) A.Oppenheim, S.Pfaff, Ber.dtsch.chem.Ges. 8, 893 (1875)
- 71) J.T.Marsh, H.Stephen, J.chem.Soc. (London) 127, 1635 (1925)

- 72) H.Meyer, Mh.Chem. 22, 415 (1901)
- 73) G.T.Morgan, E.A.Coulson, J.chem.Soc. (London) 1929, 2208
- 74) W.Davies, W.H.Perkin, jr., J.chem.Soc. (London) 121, 2207 (1922)
- 75) H.Meyer, Mh.Chem. 22, 771 (1901)
- 76) E.Mohr, J.prakt.Chem. (2), 71, 322 (1905)
- 77) K.v.Auwers, Ber.dtsch.chem.Ges. 53, 2271 (1920)
- 78) E.Rothstein, R.W.Saville, J.chem.Soc. (London) 1949, 1956
- 79) F.C.Whitmore et al., J.Amer.chem.Soc. 63, 643 (1941)
- 80) Gattermann-Wieland, "Die Praxis des organischen Chemikers", De-Gruyter-Verlag, Berlin 1954, S. 366
- 81) M.v.Nencki, F.v.Heyden, DRP 46756; Frdl. 2, 137
- 82) R.L.Shriner, R.C.Fuson, D.Y.Curtin, "The Systematic Identification of Organic Compounds", J.Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y., 1956
- 83) O.Keller, X.Bernhard, Arch.Pharm. 1925, 417
- 84) A.W.Titherley, L.Stubbs, J.chem.Soc. (London) 105, 299 (1914)
- 85) K.Nakazawa, S.Baba, J.Pharm.Soc. Japan 75, 378 (1955); C.A. 1956, 2510 bcd
- 86) W.Authenrieth, Arch.Pharm. 233, 41 (1895)
- 87) A.Michaelis, W.Kerkhof, Ber.dtsch.chem.Ges. 31, 2173 (1898)
- 88) H.Hübner, Liebigs Ann.Chem. 210, 378 (1881)
- 89) H.Wojahn, Arch.Pharm. 271, 423 (1933)
- 90) W.Authenrieth, G.Thomae, Ber.dtsch.chem.Ges. 57, 1002 (1924)
- 91) R.Seifert, J.prakt.Chem. (2) 31, 474 (1885)
- 92) L.C.Raiford, R.Taft, H.P.Lankelma, J.Amer.chem.Soc. 46, 2051 (1924)
- 93) E.D.Barnett, I.G.Nixon, Chem.News 129, 190; C. 1924 II, 2152
- 94) M.Kohn, A.Fink, Mh.Chem. 44, 183 (1923)
- 95) C.L.Jackson, G.W.Rolfe, Am.Chem.J. 2, 86 (1887)
- 96) J.V.Harisse, Ann.Chimie (11) 6, 249 (1936)
- 97) R.Stoermer, Th.Biesenbach, Ber.dtsch.chem.Ges. 38, 1962 (1905)
- 98) G.W.A.Kahlbaum, T.Tesse, Z.physik.Chem. 26, 612 (1898)

- 99) W.H.Perkin, J.chem.Soc. (London) 69, 1251 (1896)
- 100) C.Mannich, W.Drauzburg, Arch.Pharm. 250, 535 (1912)
- 101) W.H.Perkin, J.chem.Soc. (London) 55, 546 (1889)
- 102) F.G.Fischer, Liebigs Ann.Chem. 476, 247 (1929)
- 103) L.H.Ulich, R.Adams, J.Amer.chem.Soc. 43, 660 (1921)
- 104) C.C.Price, E.Krebs, Org.Syntheses III, 649
- 105) G.Braun, Org.Syntheses I, 431
- 106) L.Vanino, E.Thiele, Ber.dtsch.chem.Ges. 29, 1724 (1896)
- 107) H.Wieland, H.Indest, Liebigs Ann.Chem. 552, 166 (1937)
- 108) L.Horner, E.Jürgens, Angew.Chem. 70, 267 (1958)
- 109) W.E.Cass, J.Amer.chem.Soc. 72, 4915 (1950)
- 110) A.Altner, in HOUBEN-WEYL, "Methoden der organ. Chemie",
VIII, 104
- 111) J.A.Müller, J.prakt.Chem. (2) 121, 97 (1929)
- 112) A.v.Baeyer, V.Villiger, Ber.dtsch.chem.Ges. 33, 1581
(1900)
- 113) G.A.Rasuwajew, V.R.Likhterow, V.S.Etlis, Tetrahedron
Lett. 15, 527 (1961)

Lebenslauf

Ich wurde am 24. November 1931 als Sohn des Müllermeisters Joseph Edl und seiner Ehefrau Margarete, geb. Prechtl, in Schönlind/Opf. geboren. Von 1938 bis 1942 besuchte ich die Volksschule Kreuzberg/Opf. und trat 1942 in die Oberrealschule Amberg ein. Dort legte ich nach einem Schüleraustauschjahr an der Elkhart Senior High School, Elkhart, Ind. (USA), im Juli 1952 die Reifeprüfung ab.

Ab November 1952 betrieb ich an der Universität München mit einer Unterbrechung von zwei Semestern das Studium der Chemie. Dort legte ich am 3. Februar 1956 die Vordiplomprüfung und am 27. Juni 1958 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Im September 1958 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Huisgen mit der Diplom- und Doktorarbeit. Seit Mai 1960 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft und ab September 1961 als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Organische Chemie der Universität München tätig.

